

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza
dei Materiali



TESI DI LAUREA SPECIALISTICA

**Cogassificazione di biomasse e carbone in impianto pilota:
potenziali applicazioni e barriere tecnologiche**

Relatori:

Prof. Ing. Cristiano Nicoletta

Ing. Marco Simone

Candidato

Michele Chiocca

Controrelatore:

Prof.ssa. Ing. Maurizia Seggiani

Anno Accademico 2011/2012

Introduzione	1
Capitolo 1: La Gassificazione di Biomasse	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Chimica e fisica della gassificazione	4
1.3 Struttura generica di un impianto di gassificazione	7
1.4 Tipi di biomasse idonee alla gassificazione	11
1.4.1 Caratteristiche e proprietà delle biomasse	12
1.4.2 Biomasse di origine forestale	15
1.4.3 Biomasse da "colture dedicate"	16
1.5 Co – gassificazione di Biomasse e Carbone	21
Capitolo 2: l'impianto di gassificazione del cribe	28
2.1 Introduzione	28
2.2 Sezione di caricamento della biomassa	31
2.3 Reattore di gassificazione	32
2.4 Sezione di raffreddamento, lavaggio e filtrazione gas	38
2.5 Sezione di movimentazione e smaltimento gas	41
2.6 Ausiliari d'impianto	42
2.7 Sistema di controllo e modalità di funzionamento	44
2.8 Strumentazione di controllo	46
2.9 Strumentazione di analisi	49
2.9.1 Campionamento ed analisi dei gas mediante Micro-GC:	49
2.9.2 Analisi FTIR:	51
2.9.3 Campionatore TAR:	56
Capitolo 3: Campagna di Cogassificazione	59
3.1 Strategia della prova e strumenti di valutazione adoperati	59
3.2 Preparazione e pretrattamento del carbone e del sarmento	68
3.3 Analisi dei parametri fluidodinamici ottenuti	70
3.3.1 Andamento delle ΔP e della Q_{syn} in funzione del tempo:	71
3.3.2 Andamento della Q_{syn} in funzione delle ΔP nel letto:	74
3.3.3 Andamenti della portata di syngas prodotto in funzione di X:	77
3.3.4 Riepilogo e confronto del valore dei parametri fluidodinamici determinati su base media giornaliera.	80
3.4 Analisi della composizione chimica del syngas prodotto	82
3.4.1 Andamento della composizione in funzione del tempo:	82

3.4.2	Andamento della composizione in funzione di ΔP :	85
3.4.3	Composizione chimica e potere calorifico del syngas prodotto determinati su base media giornaliera:	87
3.5	Bilanci globali	90
3.5.1	Bilancio materiale:	92
3.5.2	Bilancio energetico:	95
3.6	Indici globali di prestazione e considerazioni conclusive	96
Capitolo 4: Campagna di Gassificazione Miscanto		103
4.1	Caratterizzazione delle biomasse erbacee	103
4.2	Risultati ottenuti	113
Capitolo 5: Analisi delle relazioni tra le specie che compongono il syngas		116
5.1	Andamenti sperimentali	116
5.2	Modello di equilibrio semplificato del processo di gassificazione	123
5.3	Confronto tra modello e risultati sperimentali	132
5.3.1	Andamento CO/CO_2 :	136
5.3.2	Andamento CH_4/CO_2 :	137
5.3.3	Andamento CH_4/CO :	139
5.3.4	Andamento CO_2/H_2 :	140
5.3.5	Andamento CO/H_2 :	141
Conclusioni		145
Bibliografia		148
Allegato 1		151

INTRODUZIONE

In un'ottica moderna di eco – sostenibilità lo sviluppo di processi energetici che rispettino le principali problematiche di carattere ambientale dovute all'aumento delle emissioni dei gas serra, che non depauperino le risorse non rinnovabili presenti sulla terra, e che al tempo stesso siano in grado di rispondere alla crescente richiesta di energia elettrica dovuta ad un globale aumento dei consumi mondiali, è di cruciale importanza.

In questo contesto le biomasse possono giocare un ruolo fondamentale, essendo una fonte di energia rinnovabile e CO₂ neutrale. La gassificazione è un'opzione per l'utilizzo delle biomasse che vengono trasformate in un gas combustibile (syngas). Sulle grandi taglie il syngas può essere impiegato per la sintesi di chemicals e biocombustibili liquidi. Nel campo delle piccole taglie invece l'accoppiamento di un motore o una microturbina ad un gassificatore costituisce una possibilità per realizzare impianti cogenerativi a biomasse distribuiti sul territorio. In realtà la gassificazione non è una tecnologia particolarmente diffusa e ci sono molte incertezze legate alle sue prestazioni ed affidabilità.

La presente tesi si colloca all'interno di un filone di ricerca del CRIBE (Centro di Ricerca Interuniversitario Biomasse da Energia) in cui si studia la possibilità di rendere la gassificazione di biomasse un'efficiente alternativa ai tradizionali processi di produzione di energia.

Il lavoro di questa tesi è stato sviluppato partendo dall'esperienza diretta ricavata dall'impianto di taglia pilota del CRIBE situato nella zona di San Piero a Grado (Pisa). In particolare sono state organizzate e portate avanti due campagne di prove con l'obiettivo di indagare su due fronti diversi: da una parte si è tentato di ottimizzare le performance del gassificatore in termini di composizione, produttività e potere calorifico del syngas attraverso la pianificazione di una campagna di co – gassificazione tra uno scarto di lavorazione derivante dal taglio stagionale della vite (sarmento) e un carbone tradizionale

(antracitico) mentre dall'altra è stata pianificata una prova di gassificazione di una biomassa erbacea studiata e prodotta all'interno del CRIBE in modo da tentare di ricreare su piccola scala quello che potrebbe essere uno scenario concreto di utilizzo di "colture dedicate".

CAPITOLO 1: LA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE

1.1 Introduzione

Si definisce gassificazione il processo di reazione delle biomasse (o del carbone) con aria (ossigeno) o vapor d'acqua per formare un gas contenente elevate percentuali di idrogeno e monossido di carbonio. Il gas prodotto, detto syngas (gas di sintesi) può essere sfruttato in vari contesti che vanno dalla generazione di potenza per usi industriali, all'utilizzo nei processi di sintesi di reagenti chimici come ammoniaca, metanolo e biocarburanti e infine anche all'impiego come sostituto del gas naturale [1].

I principi della gassificazione sono noti fin dalla fine del XVIII secolo e le prime applicazioni commerciali di cui si ha notizia risalgono al 1830: inizialmente nato con lo scopo principale di ottenere dal carbone un gas capace di illuminare le città, con l'avvento della corrente elettrica e del gas naturale, il processo fu poi utilizzato invece per la produzione di prodotti chimici. Il limite principale allo sviluppo della tecnologia in ambito "energetico" consisteva nel condurre il processo in condizioni di pressione atmosferica con conseguenti ingombri delle apparecchiature e difficoltà nell'accoppiamento di tali processi a impianti con turbina a gas [2].

È solo dal 1950 che si è avuta a disposizione la tecnologia per la gassificazione in condizioni pressurizzate, con un notevole potenziale per lo sviluppo di unità compatte e adatte all'alimentazione di turbine a gas. Nel corso degli anni l'applicazione di questa tecnologia al carbone ha avuto però difficoltà a svilupparsi a causa di una scarsa competitività in senso economico rispetto allo sviluppo dei grandi impianti convenzionali (con bruciatori di polverino di carbone) e soltanto negli ultimi anni si è ricominciato a guardare con interesse a questa tecnologia grazie alle migliori prestazioni in ambito di contenimento degli effetti negativi ambientali tipici di questa fonte energetica.

Ed è proprio nell'ottica moderna di sviluppo sostenibile teso a decentralizzare la produzione energetica su larga scala in impianti locali di piccola taglia che invece assume una notevole importanza il processo di gassificazione delle biomasse (anziché carbone). È durante la seconda guerra mondiale che il processo inizia a essere studiato con lo scopo di sfruttare una materia prima alternativa per la produzione di un combustibile, ma nel corso degli anni l'approfondimento di questa tecnologia è stato marginalizzato a favore di altre economicamente più redditizie. Oggi la ricerca in questo campo (utilizzo di biomasse) è ripresa in modo più intensivo e va nella direzione di accoppiare a valle del processo di produzione del syngas motori a combustione interna e turbine a gas con l'obiettivo di produrre energia elettrica o termica (cogenerazione): in particolare, risulta molto attraente il fatto che su impianti di piccola taglia, la gassificazione risulta avere delle efficienze competitive con i tradizionali impianti di cogenerazione in cui si sfrutta il gas caldo generato da una combustione totale [3].

1.2 Chimica e fisica della gassificazione

Durante la gassificazione la biomassa subisce una serie di cambiamenti chimico fisici [1] schematizzati in *Figura 1.1*.

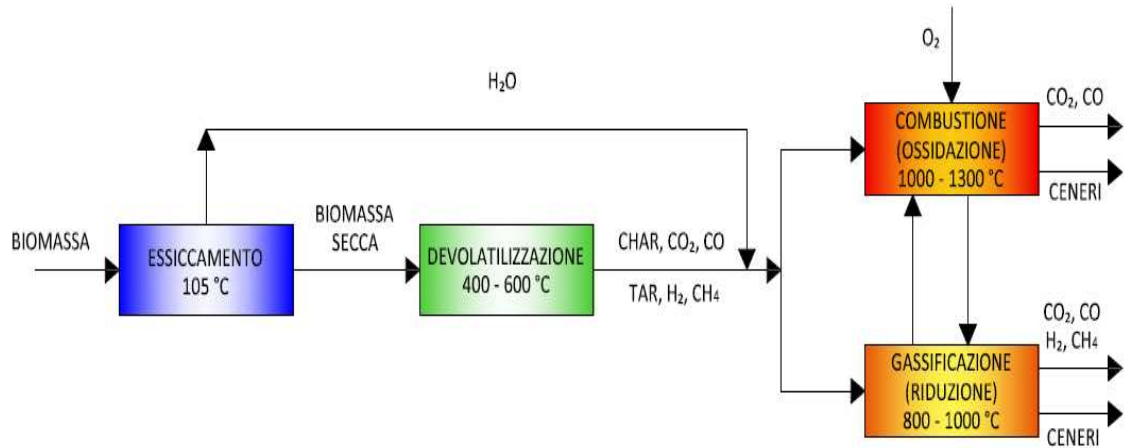


Figura 1.1: Schema dei processi chimici e fisici della gassificazione.

Il primo processo che la biomassa subisce è quello di essiccamento che comincia non appena esso viene riscaldato ad una temperatura al di sopra dei 105°C: l'umidità comincia a fuoriuscire rapidamente e nel giro di breve tempo (a seconda del tipo di biomassa e del tipo di riscaldamento effettuato), una volta raggiunti i 300°C, il processo è completato.

Il processo successivo è quello di volatilizzazione che incomincia intorno ai 400°C e termina all'incirca a 600°C: in questa fase la biomassa subisce una grande perdita di peso percentuale a causa della fuoriuscita del *tar* e della volatilizzazione di composti a basso peso molecolare, che vaporizzano e sfuggono alle particelle carboniose andando a formare un gas leggero.

Ogni composto volatile ha un suo specifico intervallo di temperatura all'interno del quale viene rilasciato. Si definisce *tar* la frazione di gas devolatilizzato che condensa a temperatura e pressione ambiente: esso è composto da un miscuglio di idrocarburi con un peso molecolare tra 200 e 500 g/mol. La produzione di *tar* dipende da vari fattori: generalmente per produrne minori quantità si utilizzano gassificatori ad alta temperatura

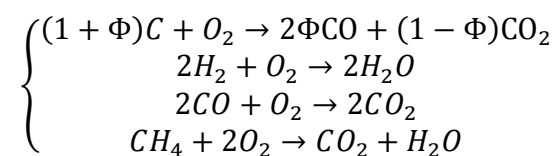
che favoriscono il fenomeno di cracking, e si tende ad operare in condizioni di alta pressione e bassi valori di velocità di riscaldamento.

Il gas volatilizzato che non condensa a temperatura ambiente è composto principalmente da CO, CO₂, CH₄, H₂ e H₂O. La principale fonte di CH₄ durante l'intero processo di gassificazione è la volatilizzazione, e la sua produzione è favorita a basse temperature ed alte pressioni.

Il residuo solido che si ottiene una volta conclusa la fase di volatilizzazione è detto *char*. A questo punto, il char viene sottoposto in successione alle fasi di ossidazione e riduzione che, a seconda del tipo di gassificatore utilizzato, possono essere anche invertite.

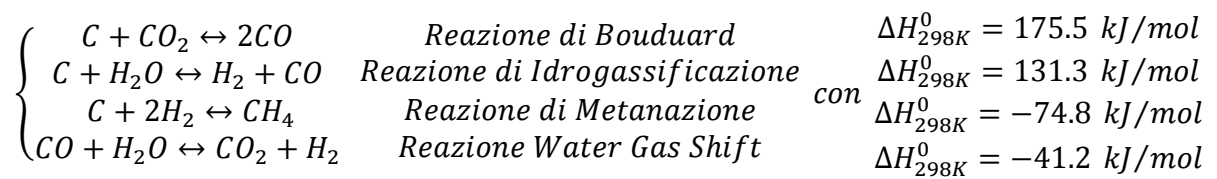
Il *char* è sottoposto a combustione quando entra in un'atmosfera ricca di ossigeno (fase di ossidazione). Viceversa se è introdotto in zona in cui l'O₂ è in difetto rispetto alla quantità teoricamente necessaria a far avvenire la combustione completa, si crea un'atmosfera riducente in cui avviene una combustione parziale (detta gassificazione).

I principali prodotti della fase di gassificazione sono CO e H₂ con soltanto una piccola percentuale di CO₂. Nella combustione totale invece si ha come prodotto, oltre alle ceneri, soltanto la CO₂ e della piccole quantità di CO. Di seguito sono riportate le principali reazioni che avvengono durante la fase di combustione (ossidazione):



Con ϕ che varia da 0 nel caso di combustione completa e quindi con produzione di CO₂ pura a 1 nel caso di gassificazione ideale con produzione di CO pura. Il valore di ϕ dipende dalle condizioni operative di gassificazione ma tipicamente si aggira intorno a 1.

Durante la fase di gassificazione (riduzione) avvengono invece reazioni reversibili tra C, CO₂, H₂O e H₂ che portano alla formazione di composti che rimangono come residui nella corrente del syngas:



L'andamento di queste reazioni e la percentuale di prodotti formati è strettamente connesso con le condizioni di gassificazione a cui si decide di operare.

1.3 Struttura generica di un impianto di gassificazione

La gassificazione di biomasse è stata considerata fino a poco tempo fa un processo marginale, pertanto lo stato dell'arte attuale su questa tecnologia è sempre in una fase embrionale e anche la diffusione commerciale d'impianti di questo tipo è ancora abbastanza limitata. Esistono però diverse realtà in cui la sperimentazione e l'utilizzo di questa tecnologia sono più avanzati ed è quindi già possibile individuarne i punti di criticità.

In particolare le principali difficoltà consistono nella progettazione di un impianto che abbia un livello di versatilità tale da permettere l'utilizzo di diversi tipi di alimentazione: la reperibilità della biomassa varia a seconda del luogo e del periodo dell'anno pertanto l'impianto deve essere in grado di trattare materiali che presentano notevoli differenze strutturali garantendo comunque buone rese in termini di efficienze energetiche. Altro aspetto complicato da controllare è la dinamica della reazione all'interno del gassificatore e la gestione dei prodotti indesiderati. La presenza d'idrocarburi a catena lunga e di

particolato nel syngas, può causare notevoli danni alle parti meccaniche dell'impianto e pertanto deve essere gestita da una parte cercando di tenere sotto controllo le condizioni operative del gassificatore (in modo da minimizzare la produzione di questi prodotti indesiderati), dall'altra progettando un'adeguata linea di pulizia del syngas a valle del reattore [2]. La struttura di un impianto di gassificazione può essere schematizzata dalla sequenza di sezioni elencate di seguito [3]:

- Trasporto e stoccaggio del combustibile e degli ausiliari
- Alimentazione del combustibile al reattore
- Reattore di gassificazione
- Raffreddamento del gas
- Pulizia del gas
- Utilizzo del gas

Sia la sezione di trasporto e stoccaggio, così come quella di alimentazione al reattore, rivestono un ruolo fondamentale ai fini della stabilità dell'intero processo in quanto è in queste fasi che il combustibile può subire contaminazioni con sostanze non gradite al processo che ne comprometterebbero la qualità finale. Un feedstock di biomasse depositate per un lungo periodo all'aria aperta ad esempio potrebbe subire una variazione di umidità (dovuta agli effetti dei cambiamenti climatici) che porterebbe il carburante a perdere le specifiche in ingresso richieste dal processo e pertanto si renderebbe necessario un pretrattamento ulteriore. Si capisce quindi che anche per queste due sezioni (come d'altronde per le successive) è fondamentale un'adeguata e attenta progettazione che tenga conto sia delle caratteristiche del materiale trattato, sia della logistica connessa al reperimento e allo stoccaggio della materia prima.

Il reattore di gassificazione rappresenta il cuore dell'impianto. A seconda delle modalità di movimentazione dell'alimentazione e del tipo di contatto tra biomassa e gas realizzato all'interno del reattore, si distinguono tre tipi di tecnologie:

- Letto fisso (downdraft e updraft)
- Letto fluido (bollente e circolante)
- Letto trascinato

Ognuno di questi tipi di gassificatore presenta vantaggi, svantaggi e ampie potenzialità di miglioramento. La capacità di un reattore di produrre un gas con basse quantità di tar è fondamentale in quanto si vanno a limitare tutte le problematiche associate alla presenza di idrocarburi pesanti, specialmente problemi di incrostamento e di corrosione.

A seconda della tipologia di gassificatore impiegato variano innanzi tutto le caratteristiche della biomassa in ingresso ed in particolare la pezzatura ed il tipo di alimentazione.

Le temperature tipiche del processo variano da valori bassi, intorno ai 800-1000°C, per i reattori a letto fluido, per passare a temperature superiori a 1400°C nei letti trascinati.

In *Tabella 1.1* [4] vengono messi a confronto le caratteristiche, gli svantaggi e i vantaggi dei principali tipi di gassificatori utilizzati.

Per quanto riguarda il raffreddamento e la pulizia del syngas, va specificato che queste due sezioni sono strettamente connesse l'una all'altra ed entrambe direttamente dipendenti dal tipo di reattore utilizzato. In particolare è in queste sezioni che si provvede a rimuovere dal syngas tutti quei composti che oltre a causare dei danni ai macchinari successivi costituiscono anche un problema di carattere ambientale. Le apparecchiature più comunemente utilizzate sono:

- Cicloni
- Venturi scrubber
- Filtri
- Condensatori

Infine la sezione di utilizzo del syngas è strettamente dipendente dal tipo di applicazione per cui l'intero impianto è stato pensato. Se da una parte oggi il processo viene principalmente utilizzato ancora come sezione di stabilimenti in cui si producono reagenti

chimici, dall'altra l'interesse si sta sviluppando soprattutto nella direzione di un utilizzo "energetico" del syngas pertanto sono sempre più diffusi gli impianti in cui la sezione successiva è costituita da motori a combustione e turbine a gas in cui si genera energia elettrica o termica.

Sistema di contatto e principali caratteristiche	Vantaggi	Limitazioni
Letto fisso Downdraft (Equicorrente)		
Solido e gas verso il basso Livelli molto bassi di catrame Moderato livello di particolati	Semplice, costruzione robusta Alta conversione del carbonio Basso trascinamento delle ceneri Alto tempo di residenza dei solidi	Limitata possibilità di ScaleUp Bassa capacità specifica Alta umidità della biomassa Deposito di ceneri sinterizzate
Letto fisso Updraft (Controcorrente)		
Solido verso il basso e gas verso l'alto Livelli molto alti di catrame Moderato livello di particolati	Semplice, costruzione robusta Buone possibilità di ScaleUp Alta efficienza termica Alto tempo di residenza dei solidi	Bassa capacità specifica Alta umidità della biomassa Deposito di ceneri sinterizzate
Letto fluido bollente		
Il gas passa attraverso un letto bollente Solido inerte nel reattore Basso livello di catrame Alto livello di particolati	Buon controllo della temperatura Buone possibilità di ScaleUp Alta capacità specifica Possibile uso di catalizzatore nel letto	Scarsa versatilità nella scelta della biomassa Perita di carbonio nelle ceneri
Letto fluido circolante		
Particolati separati e riciclati Basso livello di catrame Alto livello di particolati	Buon controllo della temperatura Buone possibilità di ScaleUp Aumentato range di particolato Alte portate di reazione Alta conversione del carbonio Costruzione semplice	Non è possibile l'uso di catalizzatore nel letto
Letto fluido trascinato		
Alimentazione fine trasportata da gas a velocità alte Assenza di inerti solidi Basso livello di catrame Livello di particolati molto alto	Possibilità di ScaleUp molto buona Alta conversione del carbonio	Pretrattamento costoso Pratico solo oltre le 10 t/hr Scorie nelle ceneri Materiali di costruzione costosi Scarsa versatilità nella scelta della biomassa
Doppio letto fluido		
Pirolisi nel primo reattore Combustione del catrame nel 2° che riscalda il letto del 1° Alto livello di catrame Alto livello di particolati	Medio potere calorifico del gas utilizzando solo aria Possibile uso di catalizzatore nel letto	Progetto complesso e costoso Pratico solo oltre le 5 t/hr ScaleUp possibile ma complesso

Tabella 1.1: Tipologie di gassificatori a confronto.

1.4 Tipi di biomasse idonee alla gassificazione

Con il termine biomassa si intendono, in senso più generale, tutte le sostanze di origine biologica in forma non fossile utilizzabili a fini energetici. All'interno di questa categoria rientrano quindi sia le tradizionali biomasse forestali (di origine arborea) ma anche una serie di materie prime non convenzionali quali gli scarti di origine agroalimentare / industriale, i rifiuti solidi urbani e infine tutte quelle biomasse derivanti da "colture energetiche" (prevalentemente di origine erbacea) [4].

Va specificato che la complessità della filiera di gestione dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) fa sì che questo tipo di biomassa costituisca una "fonte energetica" difficilmente utilizzabile all'interno di un processo di gassificazione, mentre per quanto riguarda gli scarti di origine agroalimentare / industriale, che in via teorica costituirebbero la materia prima ideale, va detto che la loro reperibilità è strettamente connessa alla produzione locale e alla presenza o meno di grandi industrie, per cui la trattazione tecnico scientifica deve essere effettuata su contesti specifici e ben determinati in cui il processo di gassificazione è rigidamente connesso a quello di produzione dello scarto.

Di contro l'interesse della ricerca sulle biomasse forestali e da coltura si sta espandendo in maniera sempre più globale, dalle realtà dei paesi del terzo mondo (nei quali era finora esclusivo), a tutti quei paesi industrializzati in cui il problema dell'approvvigionamento energetico e dell'eco-sostenibilità sta emergendo in maniera sempre più spiccata.

L'utilizzo di queste materie prime all'interno di un processo di gassificazione per produrre un gas di sintesi, oltre ad essere interessante in quanto permette di non depauperare risorse non rinnovabili (quale è invece il carbone) è particolarmente attraente in quei contesti in cui si sfruttano biomasse che non entrano in competizione con la filiera agroalimentare.

È in quest'ottica che le biomasse possono essere considerate risorse rinnovabili inesauribili nel tempo a patto che il loro consumo non sia superiore al ritmo con cui esse vengono prodotte. Per ogni diversa specie utilizzata esistono infatti dei limiti di disponibilità dettati sia da vincoli di tipo climatico, ambientali ma anche e soprattutto di tipo logistico: se la produzione e l'approvvigionamento di materia prima è garantita con continuità durante l'anno, l'utilizzo di biomassa a fini energetici, può diventare molto vantaggioso anche dal punto di vista economico, viceversa una eccessiva dispersione sul territorio e una troppo accentuata stagionalità dei raccolti rendono necessario un sistema efficiente di raccolta, trasporto e stoccaggio che oltre a risultare oneroso potrebbe non essere realizzabile [4].

1.4.1 Caratteristiche e proprietà delle biomasse

Anche per la biomassa, come per qualsiasi altro combustibile, il parametro chiave per valutarne la qualità è il suo contenuto energetico espresso sotto forma di potere calorifico. Questo per le biomasse dipende essenzialmente da altri tre parametri intrinseci alla specie presa in esame:

- La composizione
- L'umidità
- La densità

Per quanto riguarda la composizione è noto che un elevato contenuto di carbonio e idrogeno ha come diretta conseguenza un potere calorifico elevato, mentre l'ossigeno, l'azoto e gli altri elementi presenti nella biomassa non danno alcun contributo al riguardo. L'umidità invece incide sul potere calorifico in maniera inversamente proporzionale, ovvero quanto più alta tanto più il PCI della specie sarà basso e viceversa. Questo perché umidità alta significa essenzialmente alte quantità di acqua presenti nella biomassa (che vanno a sommarsi a quella che si forma per reazione dell'idrogeno con l'ossigeno

atmosferico) che durante la combustione verranno vaporizzate sottraendo al processo parte dell'energia liberata.

La densità infine incide su due livelli diversi uno microscopico e l'altro macroscopico: il primo è una proprietà intrinseca del materiale che dipende direttamente dalla struttura chimico – fisica della specie, mentre il secondo dipende dalla pezzatura o dalla tipologia di imballaggio con cui la biomassa si presenta e tiene conto quindi del grado di vuoto tra le particelle di materiale.

In *Tabella 1.2* sono riportati i valori di umidità, densità e potere calorifico inferiore di alcuni biocombustibili [4].

Biomassa	Forma	Umidità [%]	PCI [MJ/kg]	Densità [kg/m³]
Abete norvegese	Pianta intera	40	17.55	400
Abete norvegese	Corteccia	40	19.69	360
Abete	Tronchetti	20 – 40	14.28 – 10.10	350 – 390
Abete	Cippato	20 – 40	14.28 – 10.10	180 – 215
Pino scozzese	Pianta intera	40	17.97	396
Pino scozzese	Corteccia	40	19.50	280
Betulla	Pianta intera	40	17.41	475
Betulla	Corteccia	40	22.71	550
Faggio	Tronchetti	20 – 40	14.28 – 10.10	450 – 510
Paglia di grano	Balle	10	15.50	120
Stocchi di mais	Balle	10	14.40	100
Miscanto	Balle	12	15.37	120

Tabella 1.2: Proprietà di alcune biomasse comuni.

Un altro parametro importante per valutare la qualità di una biomassa è la quantità di ceneri presenti. Queste sono costituite da quei composti (azoto, fosforo potassio e altri

metalli pesanti presenti) di cui la biomassa necessita per costituire i propri tessuti e svolgere i processi vitali: la loro presenza incide negativamente nel processo di combustione in quanto non partecipando alla reazione rimangono nei prodotti e possono causare problemi di deterioramento per gli impianti, dovuti a eccessiva presenza di depositi, o di corrosione. Più in generale costituiscono anche un problema per l'ambiente, in quanto anche quando non vengono rilasciate sotto forma composti volatili (estremamente dannosi per la salute umana), devono comunque essere smaltite.

In *Tabella 1.3* è riportato il contenuto in ceneri di alcune biomasse [4].

Biomassa		Contenuto in ceneri (% sul secco)
Abete norvegese:	Fusto	0.6
	Corteccia	3.2
	Pianta intera (con foglie)	1.6
	Pianta intera defoliata	1.3
Pino scozzese:	Fusto	0.4
	Corteccia	2.6
	Pianta intera (con foglie)	0.9
	Pianta intera defoliata	0.8
Betulla	Fusto	0.4
	Corteccia	2.2
	Pianta intera (con foglie)	1.0
	Pianta intera defoliata	0.8
Paglia di cereali		4.3
Miscanto		2.6

Tabella 1.3: Contenuto in ceneri di alcune biomasse.

1.4.2 Biomasse di origine forestale

La grande disponibilità sul suolo terrestre di boschi fa sì che le biomasse di origine arborea rivestano un ruolo significativo in scenari energetici futuri in cui si prevede un massiccio utilizzo di biomasse [4]. Esistono però delle problematiche connesse all'utilizzo di questo tipo convenzionale di biomassa che ne limitano le potenzialità. A fronte di una superficie forestale complessiva di $5 \cdot 10^9$ ha [5] è stato rilevato che le principali foreste mondiali si concentrano in pochi paesi e che il rapporto tra area boschiva e abitanti varia in modo estremamente ampio fra le diverse regioni del globo, pertanto, il potenziale contributo di queste biomasse ai fabbisogni energetici dei diversi paesi è anch'esso estremamente variabile e strettamente dipendente dal rapporto tra superficie boschiva e numero di abitanti. Inoltre bisogna anche tenere presente che possono essere considerate "sfruttabili" soltanto quelle aree boschive che sono realmente accessibili, ovvero che consentono di essere utilizzate regolarmente in modo sostenibile.

In *Tabella 1.4* sono indicati i principali paesi in cui sono concentrate le aree boschive [4], mentre in *Tabella 1.5* vengono fornite per alcune zone temperate delle stime di superfici forestali sfruttabili e non sfruttabili [4].

Paese	Superficie totale coperta da foreste [10^6 ha]	% rispetto al totale mondiale delle aree forestali
Russia	764	22
Brasile	566	16
Canada	247	7
USA	210	6
Cina	134	4
Indonesia	116	3
Zaire	113	3
Scandinavia	53	2

Tabella 1.4: Paesi con le principali risorse forestali.

Regione	Superficie forestale [10^6 ha]			Biomassa [10^6 t]
	Totale	Non Sfruttabile	Sfruttabile	
Europa	149	16	133	12
Ex URSS	755	341	414	52
Nord America	457	149	308	48
Altre	71	28	43	5
Totale	1432	534	898	117

Tabella 1.5: Stima delle superfici forestali nelle zone temperate a livello mondiale e dei quantitativi di biomassa ivi presenti.

1.4.3 Biomasse da “colture dedicate”

Con il termine “colture energetiche” o “colture dedicate” invece, si intendono quelle coltivazioni agrarie e forestali “fuori foresta” il cui fine è la trasformazione delle biomasse prodotte in diverse forme di energia che vanno dalla produzione di calore e di energia elettrica, alla cogenerazione e biocombustibili [6].

La previsione di una crescente richiesta di biomasse da destinare, direttamente o indirettamente, alla produzione di energia, ha fatto sì che molte organizzazioni e istituti di ricerca, nel corso degli ultimi due decenni cominciassero ad interessarsi allo sviluppo di queste “colture energetiche” e di conseguenza, oggi sono disponibili una grande mole di informazioni tecnico-scientifiche sulla loro produzione, trasformazione e utilizzazione [4].

Di seguito sono elencate alcune delle principali specie di biomasse su cui la ricerca e lo studio si sono concentrati:

Specie annuali

- Sorgho da fibra (*Sorghum bicolor*)
- Canapa (*Cannabis sativa*)
- Kenaf (*Hybiscus cannabinus*)

Specie erbacee perenni

- Canna comune (*Arundo donax*)
- Miscanto (*Miscanthus giganteus*)
- Panico (*Panicum virgatum*)
- Cardo (*Cynara cardunculus*)
- Frangmite (*Phragmites communis*)

Specie legnose perenni

- Pioppo (*Populus* sp.)
- eucalipto (*Eucalyptus* sp.)
- Robinia (*Robinia pseudoacacia*)
- Salice (*Salix alba*).

Con l'utilizzo di biomasse da colture dedicate anziché forestali, oltre a non depauperare aree boschive si ha l'enorme vantaggio che è possibile adattare ad ogni situazione differente la coltura energetica che presenta le caratteristiche idonee al contesto specifico.

Le specie annuali ad esempio, grazie alla breve durata del loro ciclo di vita, possono essere inserite agevolmente nei cicli tradizionali di rotazione colturale o più in generale in tutti quei contesti in cui si ha grande disponibilità di terreni agricoli messi momentaneamente a riposo (*set – aside*) [4].

Le specie erbacee perenni invece, se paragonate a quelle annuali, hanno un impatto maggiore sull'organizzazione dell'azienda agricola, dovuto essenzialmente all'occupazione del suolo per diversi anni e agli alti costi di impianto, perché possono essere propagate solo tramite piantine, talee o rizomi, d'altro canto però, una volta che la coltura è stata impiantata, si può avere una produzione di biomassa per parecchi anni, a un costo unitario molto più basso rispetto a quello di una coltura annuale [4].

Un notevole punto di forza di queste specie consiste nella possibilità di una naturale essiccazione della biomassa in campo, senza apprezzabili perdite di materia, durante la stagione invernale: questo fatto, oltre a favorire notevolmente le operazioni di raccolta e di stoccaggio, può consentire in alcuni casi di evitare specifici pretrattamenti di essiccamento che sarebbero altrimenti necessari per portare in specifica l'alimentazione al processo di gassificazione.

Anche l'impatto ambientale può essere considerato globalmente minore, perché le colture perenni richiedono quantitativi ridotti di fertilizzanti e pesticidi e una minore lavorazione del suolo. La durata e la costanza produttiva nel tempo costituiscono l'elemento determinante nella valutazione e nella scelta di queste colture [7].

Andando ad esaminare le singole specie fra le colture erbacee perenni, i risultati più incoraggianti sono stati forniti dalla canna comune (*Arundo donax*) che è arrivata in un anno a produrre fino a 50 t/ha di biomassa secca in parcelle sperimentali abbondantemente irrigate [8], il miscanto (*Miscanthus giganteus*) che ha mostrato una buona adattabilità a diverse condizioni pedoclimatiche con possibili rese superiori a 30 t/ha [8] e il panico (*Panicum virgatum*) che ha mostrato di poter essere coltivato nelle condizioni (terreni poveri e scarsa piovosità) tipiche di gran parte dell'area mediterranea, arrivando dopo il secondo anno di coltivazione a raggiungere rese superiori a 20 – 25 t/ha [13].

Per quanto riguarda invece le coltivazioni di specie legnose perenni a destinazione energetica (SRF, Short Rotation Forestry) risultano essere tanto più redditizie quanto più i cicli di crescita sono brevi e quanto maggiore è la densità di impianto [10]. Va specificato però che le varie fasi della SRF delle specie ritenute di maggiore interesse necessitano ancora di sperimentazioni su scala significativa, tenendo anche conto del fatto che tutte le specie considerate hanno tecniche di propagazione ed esigenze climatiche, idriche e pedologiche diverse [4].

In *Tabella 1.6* [11] vengono riassunte le informazioni sulla produttività e sulle principali caratteristiche di alcune colture per la produzione di biomassa al momento della raccolta.

Coltura	Produttività [t/ha secca]	Umidità alla raccolta [%]	Periodo di raccolta	Caratteristiche del materiale raccolto
Sorgo da fibra	20 – 30	70	agosto/settembre	Stocchi imballati
Cardo	10 – 20	20 – 25	agosto/settembre	Trinciato o stocchi imballati (20 – 25%)
Miscanto	15 – 25	20 – 25	Da novembre a marzo	Trinciato o stocchi imballati (20 – 25%)
Panico	10 – 25	20 – 25	Da novembre a marzo	Trinciato o stocchi imballati (20 – 25%)
Canna Comune	20 – 35	40	Da novembre a marzo	Trinciato (40 – 30%)
SRF	10 – 15	50	Da novembre a marzo	Cippato (50 – 20%)

Tabella 1.6: Produttività e caratteristiche di alcune colture per la produzione della biomassa al momento della raccolta.

Ad ogni modo, l'effettiva praticabilità dell'impiego di colture dedicate per la produzione di energia è direttamente legata al loro bilancio energetico inteso come differenza tra l'energia contenuta nella biomassa prodotta (output) e la quantità di energia immessa sotto forma di input colturali.

$$(OUTPUT - INPUT) \left[\frac{GJ}{ha} \right] = Resa \left[\frac{t}{ha} \right] \cdot CE \left[\frac{GJ}{t} \right] - Input\ Colturali \left[\frac{GJ}{ha} \right]$$

Dove per Resa si considera la produzione di biomassa secca per ettaro di coltivazione, il Contenuto Energetico (CE) è calcolato in termini di “*biodisel equivalenti*” ricavabili dalla biomassa e gli Input Colturali prendono in considerazione tutte le “spese energetiche” necessarie a portare la biomassa nelle condizioni tali da poter essere utilizzata direttamente all'interno del processo di produzione desiderato.

In *Tabella 1.7* sono riportati i risultati di bilanci energetici calcolati per alcune colture erbacee [7].

Coltura	Resa [t/ha]	CE [GJ/t]	Output [GJ/ha]	Input [GJ/ha]	Differenza [GJ/ha]	Input/Output
Sorgo fibra	20 – 30	16.7 – 16.9	334 – 507	13 – 25	309 – 494	13 – 39
Kenaf	10 – 20	15.5 – 16.3	155 – 326	13 – 25	130 – 313	6 – 25
Canapa	8 – 15	16.0 – 18.0	128 – 270	13 – 25	103 – 257	5 – 20
Miscanto	15 – 30	17.6 – 17.7	260 – 530	8 – 22	238 – 522	12 – 66
Arundo	15 – 35	16.5 – 17.4	240 – 600	8 – 22	118 – 592	11 – 74
Cardo	10 – 15	15.5 – 16.8	155 – 252	8 – 22	133 – 244	7 – 31
Panico	10 – 25	17.4	174 – 435	8 – 22	152 – 427	8 – 54

Tabella 1.7: Bilanci energetici di alcune colture erbacee per la produzione di biomassa.

Come si può vedere i risultati delle sperimentazioni danno sempre risultati positivi, anche se affetti da una notevole variabilità legata ai diversi valori di produttività riscontrati e al fatto che si tratta nella maggior parte dei casi di prove colturali limitate nel tempo e condotte su parcelle sperimentali e non in pieno campo. Per dare un'idea quantitativa della possibile utilizzazione di biomasse coltivate *ad hoc* per la produzione di energia elettrica, si stima che una superficie compresa fra 17.000 e 25.000 ha di piantagione di una coltura per la produzione di biomassa (SRF o erbacea poliennale) sarebbe in grado di alimentare per un anno un impianto da 30 MW elettrici, sufficiente per fornire elettricità a 30.000 abitazioni [4].

1.5 Co – gassificazione di Biomasse e Carbone

Le biomasse derivanti da coltivazioni, alberi o residui agricoli hanno attirato l'interesse di molti, poiché il ciclo che comprende la loro crescita e il loro utilizzo energetico (combustione-gassificazione) ha un bilancio neutrale di CO₂. Tuttavia spesso, a causa della bassa densità energetica e della loro distribuzione sparpagliata su vasti territori il trattamento e il trasporto hanno costi elevati e questo ha da sempre ostacolato il loro utilizzo in ambito energetico e di sintesi di combustibili.

Per abbassare i costi di produzione la biomassa può essere miscelata, in una certa proporzione, e gasificata con del carbone ad alta densità energetica e buon potere calorifico; l'abbondanza di carbone e la possibilità di utilizzo di tutte le sue tipologie rappresentano altri due punti di forza della co-gassificazione.

In *Tabella 1.8* è riportata la classificazione basata sul contenuto di carbonio fisso e sul potere calorifico prevista dall'ASTM. In generale il rango di un carbone aumenta con il diminuire del contenuto in volatili. Più vecchio è il carbone più alto è il suo rango. Il carbone di rango più elevato tende ad avere la struttura della grafite [12].

Combustibile	Analisi elementare [%]				Analisi Immediata [%]					Potere calorifico [MJ/kg]
	Carbonio fisso FC	Volatili VM	Ceneri ASH	Umidità MOI	C	H	N	O	S	
Meta antracite	65.3	2.5	18.9	13.3	64.2	0.4	0.2	2.7	0.3	21.7
Antracite (PA)	77.1	3.8	13.7	5.4	76.1	1.8	0.6	1.8	0.6	27.8
Semiantracite (PA)	78.9	8.4	9.7	3.0	80.2	3.3	1.1	2.0	0.7	31.3
Bituminosi (PA)	70.0	20.5	6.2	3.3	80.7	4.5	1.1	2.4	1.8	33.3
Bituminosi altamente volatili										
(PA)	58.3	30.3	9.1	2.6	76.6	4.9	1.6	3.9	1.3	31.7
(CO)	54.3	32.6	11.7	1.4	73.4	5.1	1.3	6.5	0.6	30.7
(KY)	45.3	37.7	9.5	7.5	66.9	4.8	1.4	6.4	3.5	28.1
(IL)	39.1	40.2	8.6	12.0	62.9	4.6	1.0	6.6	4.3	26.7
Sub bituminosi	45.9	30.5	4.0	19.6	58.8	3.8	1.3	12.2	0.3	23.6
Lignite	30.8	28.2	6.2	34.8	42.4	2.8	0.7	12.4	0.7	16.8
Torba	15.3	17.7	0.7	66.3	-	-	-	-	0.1	8.6
Legno	17.2	82.0	0.8	35.9	52.3	6.3	0.1	40.5	0	21.0

Tabella 1.8: Composizione caratteristica di alcuni carboni.

Le conoscenze attuali riguardanti la gassificazione di carbone sono notevoli e ciò è testimoniato anche dall'esistenza di gassificatori industriali già operativi e economicamente auto sostenibili. Tuttavia in ambito accademico, ci sono ancora pochi studi in cui viene presa in esame la gassificazione di biomasse e carbone miscelati tra loro e quindi la conoscenza relativa alla loro interazione è sempre piuttosto esigua. In particolare, le principali complicazioni nel riuscire a far interagire tra loro questi due alimentazioni sembrano essere dovute alla diversa composizione delle due sostanze e non è ancora ben noto l'effetto del rapporto di miscela (blending ratio) tra loro sul rendimento dell'intero processo.

La produzione di syngas ricchi di H_2 derivanti dalla gassificazione di biomasse e carbone con ossigeno e vapore come agenti gassificanti sembra rappresentare l'evoluzione più logica per gli impianti IGCC (Integrated gasification combined cycle). In questo modo sarebbe possibile utilizzare la biomassa in processi di gassificazione su larga scala, con alta efficienza, e costi specifici più bassi rispetto ai tradizionali gassificatori di biomassa di taglia inferiore ai 50 MW_e. Un esempio di questo tipo di applicazione, che comunque non fa parte del nostro caso studio, è rappresentato dalla centrale IGCC di Bugenum, in Olanda, che per rispettare il patto di Kyoto e tagliare di 200'000 [ton/anno] le emissioni di CO₂ ha alimentato il proprio gassificatore con miscele 50:50 in peso di biomassa e carbone. Nella maggior parte dei casi, invece, la cogassificazione di carbone e biomasse è trattata in ambito accademico e condotta in reattori a letto fisso o letto fluido su scala di laboratorio cambiando le condizioni operative.

Il carbone, in particolare quello di bassa qualità come la lignite, contiene una quantità significativa di metalli alcalinici, che hanno un effetto catalitico sul processo di gassificazione.

Nella pratica corrente della cogassificazione, il carbone e la biomassa sono inseriti nel reattore dopo esser stati miscelati, tuttavia a causa della differente densità tra le due

sostanze si possono riscontrare dei fenomeni di maldistribuzione (stratificazione) che portano le particelle delle due specie ad avere dei tempi di residenza all'interno del gassificatore differenti. Questo oltre a causare una gassificazione separata tra le due specie, può portare a una globale inefficienza dell'intero processo. Una possibile soluzione per assicurare un legame continuo fra le particelle di biomassa e quelle di carbone consiste nel premiscelarle e pressarle insieme in pellets. In questo caso la gassificazione della miscela pellettizzata risulta essere uniforme, anche se le caratteristiche del processo possono differire dalle intrinseche reazioni di ciascun combustibile, poiché le interazioni fra le due sostanze e l'effettiva resistenza interna al transito dei gas possono essere significative negli agglomerati di pellets.

Negli ultimi anni passati sono state studiate sperimentalmente le cinetiche di gassificazione dei chars di biomasse e carbone. Uno studio Spagnolo [13] ha esaminato la reattività dei chars derivanti da un carbone bituminoso, da residui di castagne e noccioli di olive e da miscele di questi tre combustibili. Gli esperimenti hanno dimostrato che non esiste un'influenza reciproca tra la reattività dei chars di carbone bituminoso e castagne miscelati insieme, mentre per quanto riguarda quelli derivanti da noccioli di olive si è riscontrato che una qualche interazione la producono con quelli derivanti dal carbone. Un gruppo di ricercatori inglesi [14] ha studiato la reattività del char del carbone proveniente dalla cava di Daw Mill utilizzando l'anidride carbonica come agente gassificante: è stato osservato che l'aumento di temperatura, di pressione e del diametro delle particelle del char ne influenzano negativamente la reattività. Un altro studio condotto invece [15] sulla reattività del char di un tipo di eucalipto australiano ha mostrato risultati opposti al precedente: ovvero che la reattività aumenta insieme alle dimensioni delle particelle a causa dell'aumento del tempo di ritenzione dei propri elementi metallici. Sempre in letteratura è disponibile uno studio [16] che prende in esame la reattività di un char proveniente da un carbone bituminoso polacco generato a 900°C e i cui risultati mostrano

che i cambiamenti morfologici durante la gassificazione con il vapor d'acqua promuovono la reattività su una superficie interna della struttura porosa. Sul pino insignis è stato invece osservato che la reattività apparente aumenta con l'area di superficie totale [17].

Negli studi scientifici presenti in letteratura, la reattività intrinseca del char viene considerata una proprietà importante del combustibile che è generalmente più alta per le biomasse rispetto al carbone. È per questo motivo che, in cogassificazione, per far incrementare la reattività del char del combustibile si tende ad aumentare la quantità di biomassa rispetto a quella del carbone [18]. Questa differenza viene attribuita principalmente alla diversa struttura dei due materiali: in particolare al fatto che il char di biomassa risulta meno denso e strutturalmente più amorfo [19].

Con l'aggiunta della biomassa al carbone, l'area effettiva esposta alle reazioni aumenta quindi la reattività intrinseca del carbone è maggiore [20][21].

Un altro punto focale degli esperimenti accademici è la ricerca di un effetto sinergetico tra le due specie. La presenza di questo effetto è stata riscontrata durante la cogassificazione di un carbone polacco e della betulla bianca [22]. La prova è stata condotta in un reattore a letto fluido pressurizzato, fra i 700 e i 900 °C in una atmosfera a 4 bar di azoto arricchito di ossigeno. I campioni sono stati alimentati in continuo nel letto fluido a sabbia con un rateo di 27-87 g/min. Le rese in char delle miscele di biomassa e carbone sono state minori di quelle che si sono ottenute dalla gassificazione dei singoli combustibili, mentre le quantità di ossigeno consumato e gas prodotto sono state maggiori del previsto. E' stato ipotizzato che l'alta reattività del legno e la sua composizione chimica (alti rapporti H/C e O/C) abbiano potuto influenzare la conversione delle materie prime in gas. Tuttavia simili effetti non sono stati notati nella prova a pressione maggiore, pari a 15 bar. Va specificato però che sono state condotte solo tre prove di cogassificazione e perciò è sempre prematuro parlare di effetto sinergetico.

Un altro aspetto da considerare è che la resa in tar riscontrabile nella gassificazione delle biomasse è maggiore rispetto a quella che si ottiene dal carbone. In particolare, questo fenomeno è emerso [23] [24] da una prova di cogassificazione tra un carbone polacco e dei residui forestali in un reattore a letto fluido di sabbia variando la pressione da 2,5 a 10 bar e la temperatura da 700 a 1000 °C: in sostanza si è potuto osservare che le due specie miscelate producono una resa in tar minore rispetto a quella che si ottiene dalla gassificazione dei due combustibili separati.

Dalla cogassificazione tra Salice Viminalis e carbon fossile in un reattore che opera a pressione atmosferica e utilizza vapore come agente gassificante è stato riscontrato per tre diverse temperature (700 °C, 800 °C e 900 °C) un aumento della reattività globale [22]. Questo può esser dovuto a un effetto catalitico dei metalli alcalini (in particolare K_2O), presenti nelle ceneri del salice, che provocano un aumento della concentrazione di idrogeno e delle rese totali del sygas prodotto. Dai risultati si evince che esiste un rapporto ottimale di K_2O (5-10% in peso sul totale) che si ottiene per miscele di 20-40% in peso di salice.

Un altro aspetto fondamentale della cogassificazione e non ancora del tutto chiaro è l'effetto del rapporto di miscela (blending ratio) ovvero la percentuale in peso di biomassa e carbone nell'alimentazione. Nel dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Canterbury sono stati gassificati, con vapore come agente gassificante, dei chars di lignite ed Eucaliptus Nitens ottenuti per vari rapporti di miscela [25]. La percentuale maggiore di H_2 si trova nelle miscele carbone-biomassa 20:80. Come si può vedere dai grafici sottostanti, una volta introdotto il carbone nella miscela, le curve di composizione chimica assomigliano molto più alla curva di gassificazione del carbone puro piuttosto che a quella della biomassa; ciò è dovuto al fatto che la prova di cogassificazione è stata eseguita con dei chars ottenuti riscaldando preventivamente in un forno a 900°C per 7 minuti dei pellets di miscele di carbone e biomassa o dei singoli combustibili. In fase di

devolatilizzazione (avvenuta nel forno e non nel gassificatore) la biomassa perde molte più sostanze volatili del carbone, quindi nei chars di miscela il carbone conta maggiormente rispetto al peso che gli era stato dato nel pellet. Il complemento a cento nei grafici sottostanti di *Figura 1.2* e *Figura 1.3* è dato dall'azoto che è usato come gas inerte trasportatore.

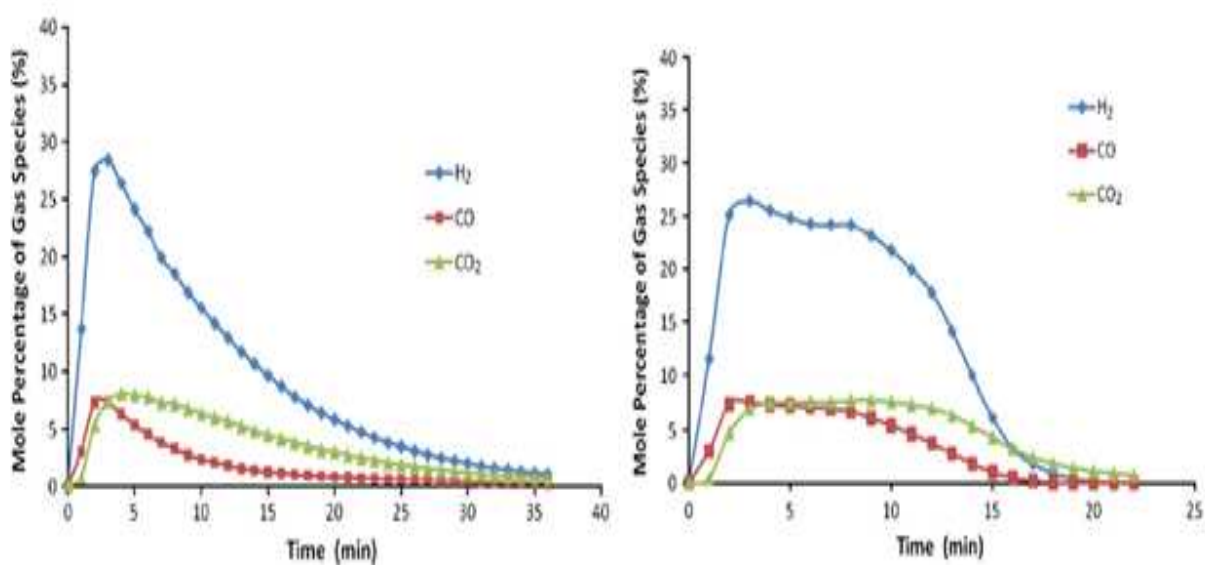


Figura 1.2: Percentuali delle specie gassose prodotte nella gassificazione a 900°C di chars di carbone (a) biomassa (b).

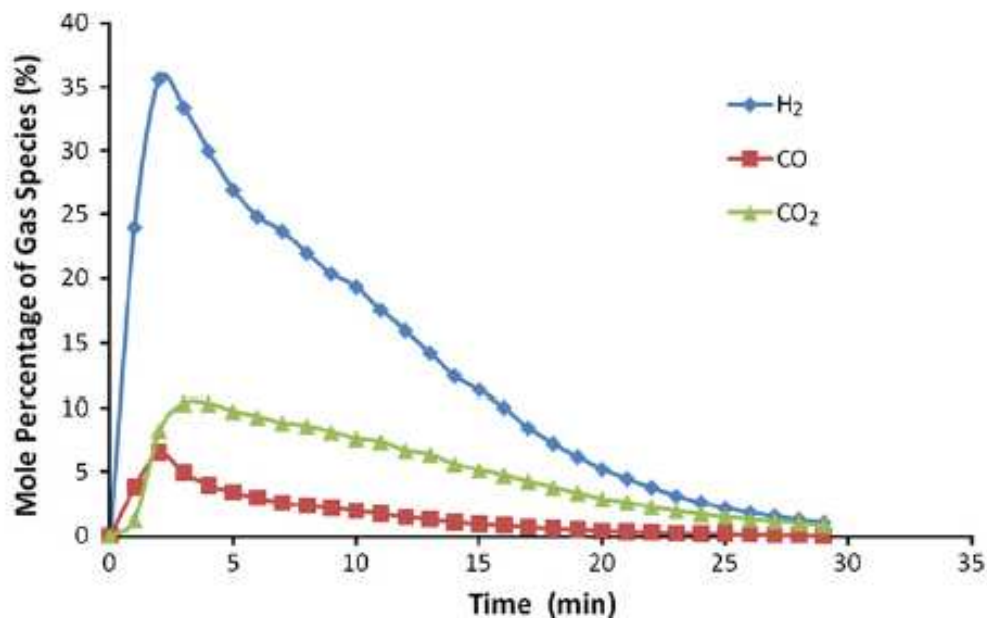


Figura 1.3: Percentuali delle specie gassose prodotte nella gassificazione a 900°C di chars di miscela carbone-biomassa 20:80.

Questa panoramica generale sulla cogassificazione può esserci utile come punto di partenza riguardante pregi, difetti e problematiche operative riscontrabili per questa nuova tecnologia poiché nonostante esistano moltissimi documenti scientifici che trattano l'argomento, nessuno di quelli analizzati utilizza carbone antracitico e un impianto di taglia simile al nostro.

CAPITOLO 2: L'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DEL CRIBE

Nel seguente capitolo verrà fornita una descrizione completa dell'impianto di gassificazione che è stato oggetto del presente lavoro di tesi e degli strumenti di analisi installati nell'area del centro ricerche interdipartimentale CRIBE di San Piero a Grado (PI). Questo capitolo riprende le descrizioni già raccolte nelle tesi di Marco Simone e Antonio Ierna [26] [27].

2.1 Introduzione

L'impianto è stato progettato per lo studio del processo di gassificazione con lo scopo di determinare le condizioni operative ottimali per ottenere elevati livelli di conversione della biomassa processata ed un syngas di composizione ottimale per l'utilizzo finale (che sia esso motore a combustione interna, caldaia, turbina), garantendo inoltre l'abbattimento di quei composti (particolato, TAR) potenzialmente pericolosi per ambiente e macchine utilizzatrici. L'impianto di gassificazione, consegnato nel Marzo 2010, è stato specificatamente progettato per operare con cippato di legno. La *Tabella 2.1* riporta alcuni parametri nominali del gassificatore, forniti dall'azienda produttrice.

Input termico	kW_{th}	350
Alimentazione	kg/h	85
Output Syngas	Nm^3/h	200
LHV Syngas	MJ/Nm^3	5
Potenza fornita	kW_{el}	85

Tabella 2.1: Caratteristiche nominali del gassificatore.

L'impianto può concettualmente essere suddiviso in tre sezioni, rappresentate in *Figura 2.1*:

- Sistema di alimentazione e gassificatore;
- Sistema di pulizia (clean-up) e gestione syngas;
- Sistema di gestione acque.

Il gassificatore è luogo dove avvengono le reazioni di ossidazione e di riduzione. Il syngas generato lascia il gassificatore ed entra nel sistema di clean-up, che ha lo scopo di rimuovere tar, particolato ed acqua per rendere il gas compatibile con motori a combustione interna. L'acqua è utilizzata sia per la rimozione del char residuo dal gassificatore, che per la pulizia nello scrubber, per cui l'impianto produce una grande quantità di acqua esausta con solidi sospesi. Questa viene inviata in una prima vasca (water collection tank) dove parte dei solidi residui sono rimossi tramite una coclea a immersione, quindi, ad una seconda vasca (water equalization tank) dove viene chiarificata per decantazione e raffreddata mediante una torre di raffreddamento (cooling tower).

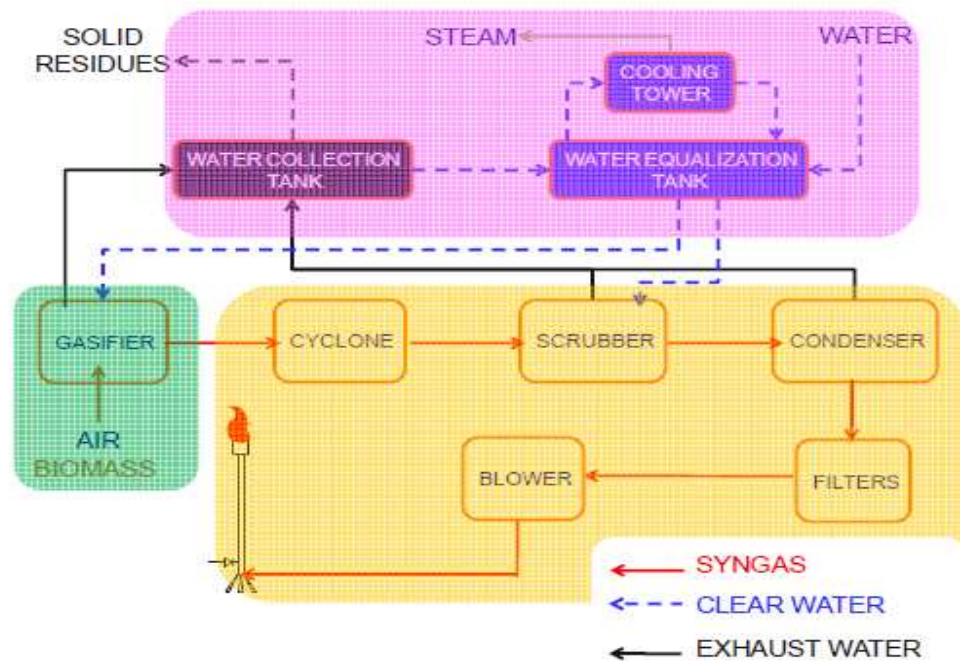


Figura 2.1: Schema a blocchi dell'impianto di gassificazione.

In allegato è mostrato il flow-sheet dell'impianto. La biomassa viene alimentata al gassificatore mediante un sistema a due coclee controllato da un sensore di livello all'interno del reattore. L'impianto opera in condizioni di depressione, mediante una soffiante posizionata alla fine della linea di pulizia del gas, per cui l'aria entra nel gassificatore dall'ambiente esterno attraverso 4 ugelli posizionati nella zona di ossidazione.

La biomassa è supportata da una griglia posizionata in fondo al gassificatore. Durante e al procedere delle reazioni di gassificazione le particelle di biomassa si riducono di dimensione e il char residuo precipita sotto la grata. Il char viene lavato via dal fondo mediante acqua corrente, trasportato in una vasca di raccolta e recuperato tramite un convogliatore rotante (il prodotto finale deumidificato è anche chiamata carbonella vegetale). Il gas prodotto si muove verso l'alto dal fondo del gassificatore in una camicia

esterna ed entra nel sistema di clean up. Quest'ultimo è costituito da un ciclone, uno scrubber venturi, un condensatore chiller, due filtri antiparticolato e un filtro a cassetta. Dopo la sezione di pulizia il gas passa attraverso un asometro e viene inviato in torcia.

2.2 Sezione di caricamento della biomassa

Come si può osservare dalla *Figura 2.2*, la biomassa è raccolta nella tramoggia di stoccaggio (T-00), avente un volume di $0,5 \text{ m}^3$, nella quale è caricata o con l'ausilio di big bag movimentate dall'operatore tramite montacarichi o aggiunta in quantità note e pesate tramite bilance per valutare il bilancio materiale globale della prova (ad esempio di cogassificazione). In caso di necessità di svuotamento della tramoggia sarà sufficiente aprire la botola posta sul basso. La tramoggia, considerando il suo volume, una densità media della biomassa di $180\text{-}200 \text{ kg/m}^3$ (sarmento) ed un consumo specifico del reattore di 100 kg/h , garantisce il funzionamento continuo per circa un ora. E' stato sperimentato che per avere un funzionamento in continuo se si utilizza sarmento e non cippato, solo metà tramoggia (T-00) deve essere riempita. Dalla tramoggia di stoccaggio la biomassa è trasportata mediante la coclea primaria (C-01) alla coclea di alimentazione del gassificatore (C-02), dalla quale cade poi per gravità nella tramoggia di caricamento del gassificatore (T-01).

La tramoggia di caricamento che riceve la biomassa (T-01) lavora in condizioni atmosferiche ed ha una capacità di $0,2 \text{ m}^3$. E' dotata di un sensore di livello che ha il compito di regolare l'adduzione di biomassa. Il carico-scarico della biomassa nella/dalla tramoggia è eseguito utilizzando due serrande pneumatiche comandate dal pannello di controllo dell'impianto mediante due sensori di livello, che si aprono e chiudono alternativamente. Entrambe le serrande possiedono dei moto vibratori per evitare che alcuni sedimenti di biomassa le blocchino nelle sedi. Un moto vibratore elettrico trifase

facilita invece la caduta per gravità della biomassa nel reattore di gassificazione e viene attivato nella fase di caricamento del gassificatore.



Figura 2.2: Sistema di alimentazione biomassa.

2.3 Reattore di gassificazione

Il reattore di gassificazione installato nel centro CRIBE è di tipo downdraft a griglia fissa, con input termico nominale di 200 kW/h corrispondente a circa 40 kg/h di biomassa con umidità massima in ingresso del 20%. E' prodotto da *Ankur Scientific* e commercializzato in Italia da CAEMA S.r.l, una società di consulenza ingegneristica di Cremona. Le caratteristiche tecniche sono riportate in *Tabella 2.2*.

Costruttore	Ankur Scientific
Modello	WBG-100
Tipologia	Downdraft, letto fisso
Consumo nominale orario	80-90 kg/h
Umidità biomasse ammissibile	5-20% su base umida
Potere calorifico inferiore del gas	1000-1200 kcal/Nm ³
Produzione nominale di gas	200 Nm ³ /h
Temperatura di gassificazione	1050-1100°C
Quantità residui carboniosi (char)	2-3% di char + % ceneri biomassa

Tabella 2.2: Caratteristiche tecniche del reattore di gassificazione.

Vengono ora riportate un *Figura 2.3* una vista e un disegno schematico del gassificatore nel quale sono evidenziati alcuni dettagli significativi.

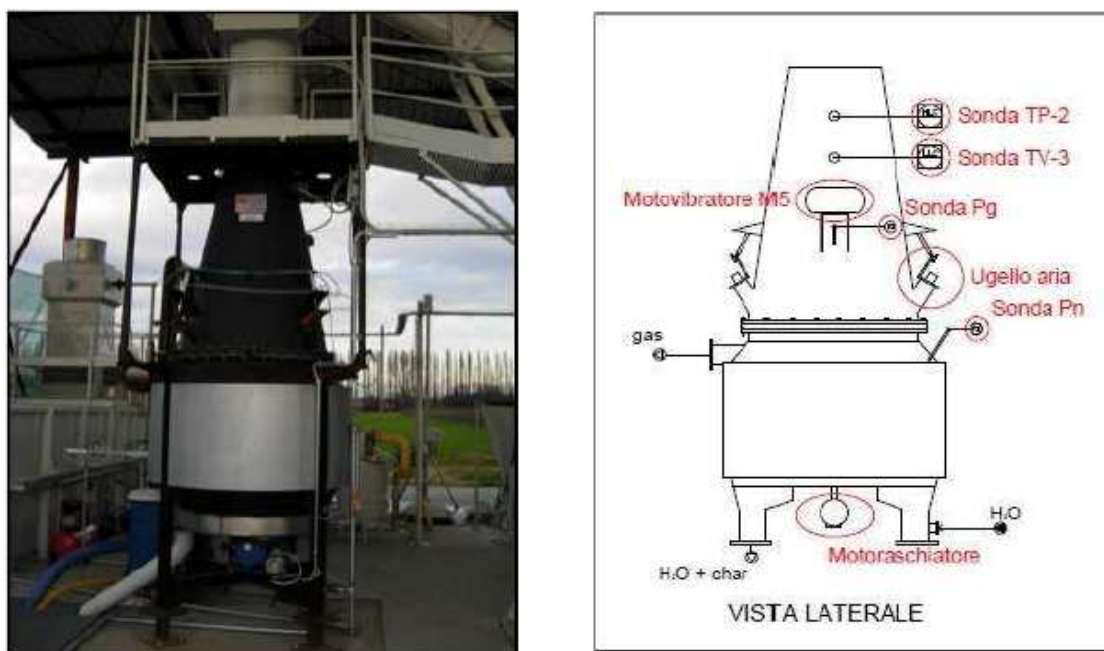


Figura 2.3: Vista e sketch del reattore di gassificazione.

Il reattore è interamente costruito in acciaio ed è composto da due elementi flangiati fra loro: quello superiore è conico e nella sua parte inferiore sono predisposti gli attacchi per

gli ugelli, quattro spine radiali che portano ad iniettare aria nella zona a gola dell’elemento cilindrico inferiore, che ha una struttura composta da tre diverse zone.

La biomassa, facilitata dall’azione del moto vibratore, discende per gravità attraverso la prima zona del gassificatore dove, per l’aumento della sezione, cresce progressivamente il tempo di residenza permettendo una essiccazione più spinta e favorendo la devolatilizzazione (pirolisi).

La biomassa giunge, quindi, alla seconda zona a sezione conica decrescente che è il cuore del reattore, dove avvengono le reazioni di combustione ed una parziale gassificazione. In questa zona viene insufflata aria per mezzo di quattro ugelli radiali azionati pneumaticamente in automatico dal PLC (Controllore a Logica Programmata) attraverso l’elettrovalvola.

La biomassa scende, infine, lentamente nella zona di riduzione che è a diametro costante, dove per le elevate temperature e l’elevato grado di mescolamento dei reagenti (biomassa parzialmente ossidata, prodotti finali e intermedi, agente gassificante) avvengono le reazioni di gassificazione. Grazie alla configurazione a doppio cono dei reattori downdraft il gas formatosi nella zona di pirolisi, ricco di tar, prima di uscire, attraversa la zona ad alta temperatura dove avvengono le reazioni di tar-cracking, ottenendo così bassi tenori di tar nel syngas in uscita.

Questa è una caratteristica fondamentale dei reattori downdraft, che esalta il loro grado di conversione degli input ed una facile versatilità e applicabilità su piccola taglia.

Le ceneri vengono scaricate sul fondo del reattore mediante l’azione del moto raschiatore. L’asportazione di char dal fondo del reattore è agevolata da una corrente di acqua inviata dalla pompa e lo slurry formatosi viene scaricato attraverso una tubazione rigida nella vasca di sedimentazione-scarico adiacente. La funzione dell’acqua è fondamentale, in quanto, funge da guardia idraulica impedendo il risucchio di aria dalla tubazione nella

vasca di scarico e viceversa l'emissione di gas allo spegnimento del gassificatore. In *Figura 2.4* sono mostrate le zone del gassificatore.

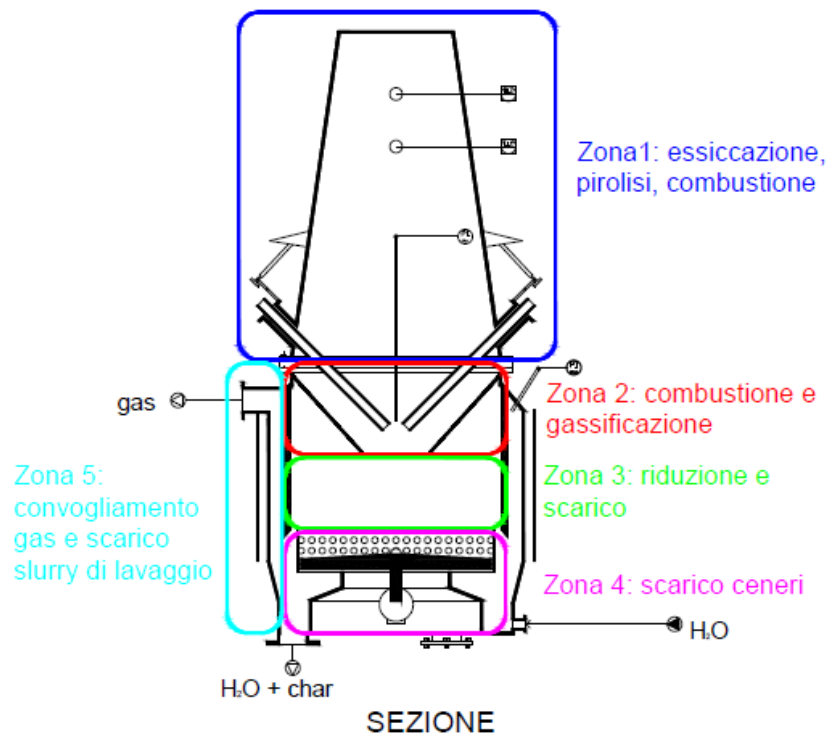


Figura 2.4: Zone del gassificatore.

Il syngas prodotto si muove radialmente attraverso la camicia esterna e si dirige, tramite il convogliamento in una tubazione, verso la sezione di pulizia.

Il reattore è dotato di sensori di livello e indicatori di pressione utili alla corretta gestione dell'impianto, in particolare:

- sensori di alto (TP-2) e basso livello (TV-3) che regolano, governati da PLC, la sequenza di caricamento della biomassa;
- P_g contropressione nella camicia di risalita del gas;
- P_n contropressione allo sbocco degli ugelli di aspirazione aria.

In *Figura 2.5* viene riportata la vista CAD dell'interno del gassificatore con alcune foto di elementi significativi.

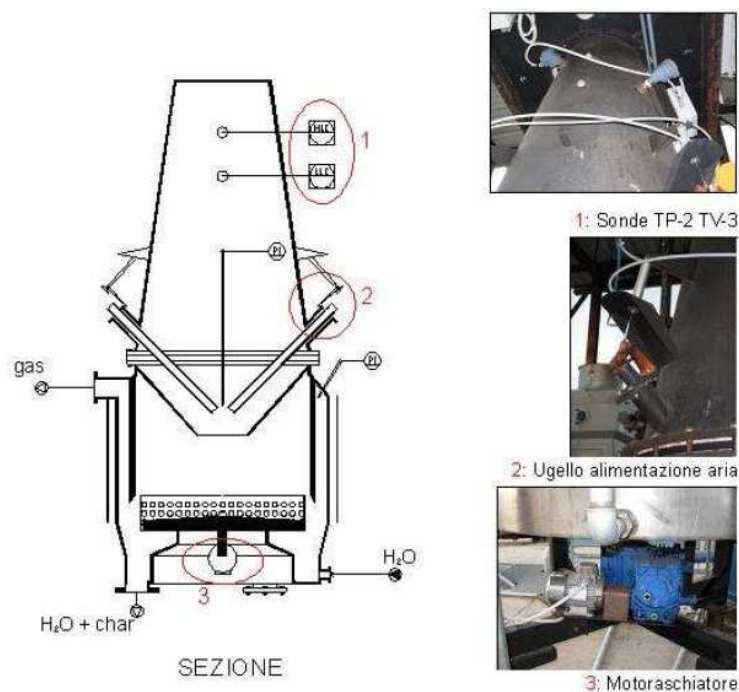


Figura 2.5: Sezione del gassificatore e foto degli elementi significativi che lo compongono.

Il temporizzatore di lavoro del raschiatore del fondo del gassificatore segue la seguente *Tabella 2.3* di marcia in base alla posizione del selettore a fronte pannello PLC.

Posizione	Tempo ON	Tempo OFF
1	15	150
2	15	100
3	15	60
4	15	40

Tabella 2.3: Temporizzatore del moto raschiatore, impostabile su PLC.

In *Tabella 2.4* sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche della biomassa nominale processata dall'impianto, fornite da Ankur Scientific, progettista del reattore di gassificazione.

Parametri	Riferimenti normativi	Unità	Condizione del campione	Range di risultati ammessi
Tasso di umidità a 105 °C	CEN/TS 14774	%	Tal quale	< 20
Potere calorifico superiore	CEN/TS 14918	kcal/kg	Su secco	≥ 4500
Potere calorifico inferiore	CEN/TS 14918	Kcal/kg	Su secco	≥ 4200
Sostanze volatili a 600°C	CEN/TS 15402	%	Su secco	≥ 78
Ceneri a 950 °C	CEN/TS 14775*	%	Su secco	≤ 3
Carbonio organico totale	CEN/TS 15104	%	Su secco	≥ 48
Ossigeno		%	Su secco	≥ 38
Idrogeno		%	Su secco	≥ 5

Tabella 2.4: Caratteristiche chimico-fisiche della biomassa nominale processata dall'impianto.

La metodologia indicata nel riferimento normativo CEN/TS 14775 prevede prove sino a 550°C, ai fini della gassificazione occorre però analizzare il comportamento della biomassa a 950°C.

2.4 Sezione di raffreddamento, lavaggio e filtrazione gas

La sezione di raffreddamento, lavaggio e filtrazione gas è composta dalle seguenti apparecchiature:

- Ciclone (CI):
- Scrubber Venturi (SV):
- Condensatore a fascio tubiero con espansione diretta (CO):
- Filtro fine 1-2 e filtro di sicurezza (SF, *safety filter*)

Il ciclone rimuove dalle correnti di gas in uscita dal reattore le particelle con dimensioni maggiori di 100 micron, scaricandole nel sottostante barilotto (BC). Quest’ ultimo , una volta raggiunto il livello di pieno, deve essere svuotato, avendolo prima escluso dal circuito con l’azionamento manuale di una elettrovalvola.

Il venturi scrubber invece, per mezzo di una pompa inietta l’acqua nebulizzata del circuito ausiliario nella corrente gassosa. Il gas si raffredda istantaneamente alla temperatura di 40-45 °C e miscelandosi all’acqua in moto turbolento, perde gran parte delle ceneri residue; l’acqua viene separata dal gas più leggero e ricircola a circuito chiuso in una vasca di accumulo e decantazione. Quest’ultima viene scaricata per gravità nella sottostante vasca attraverso una guardia idraulica che impedisce la fuoriuscita del gas o l’ingresso di aria ambiente all’interno dell’impianto. A valle dello scrubber venturi è installata la valvola di sezionamento manuale del gas, che deve essere aperta appena prima dell’avviamento dell’impianto e chiusa al suo arresto per evitare che parte dell’aria sia risucchiata all’interno del gassificatore dopo il suo arresto. In *Figura 2.6* sono visibili le posizioni del ciclone (CI), del barilotto di raccolta particolato (BC) e dello scrubber venturi (SV).



Figura 2.6: Sezione di clean-up: ciclone e scrubber venturi.

Il sistema di condensazione, ha il compito di raffreddare la corrente di syngas in modo da rimuovere buona parte dell’acqua e dei residui catramosi più pesanti al fine di evitare la formazione di condense nella apparecchiature di filtrazione e movimentazione a valle. I residui acquosi condensati vengono scaricati per gravità nella vasca di accumulo dell’acqua attraverso una guardia idraulica. Il condensatore è dotato inoltre di una colonna d’acqua che indica la contropressione fra monte e valle dello stesso, che a sua volta determina il grado di pulizia ed il fabbisogno manutentivo. Per il raffreddamento del gas che scorre sul lato piastre dello scambiatore (CO), viene utilizzata l’espansione diretta del fluido refrigerante (miscela al 30% di acqua e glicole) proveniente dall’unità chiller

(CH), mossa da un motore elettrico. Questa unità provvede a raffreddare il fluido refrigerante espanso nel condensatore mediante aria. L'unità chiller è dotata di una interfaccia che consente l'impostazione ed il monitoraggio di diversi parametri come la temperatura e la portata di acqua in ingresso e in uscita.

Il primo filtro (FF-1) incontrato dalla corrente di gas trattiene il maggior carico di particelle solide con dimensioni inferiori a 50 micron. I successivi filtri FF-2 (filtro 2) ed SF (filtro di sicurezza) hanno invece il compito di fermare eventuali residui non trattiene nel primo ed evitare il trafilamento di particelle solide alla soffiante, preservandone l'integrità funzionale. Entrambi i filtri FF-1 e FF-2 sono riempiti di segatura con pezzatura compresa fra 0,5-2mm e sono stati oggetto di manutenzione prima delle prove di gassificazione.

In *Figura 2.7* sono visibili le posizioni del condensatore (CO), dell'unità chiller (CH), dei filtri 1 e 2 (FF-1, FF-2) e del filtro di sicurezza (SF).



Figura 2.7: Sezione di clean-up: condensatore, filtri fini 1 e 2, filtro di sicurezza.

2.5 Sezione di movimentazione e smaltimento gas

Per permettere la movimentazione del gas è installata a valle del sistema di abbattimento di inquinanti una soffiante a canale laterale dotata di bypass per la regolazione del flusso. Essa fornisce la prevalenza necessaria per mantenere in depressione l'impianto e vincere le perdite di carico dall'ingresso dell'aria nel reattore fino all'uscita del syngas dalla torcia nella quale è combusto. A valle della soffiante è poi inserito un asometro per la misura della portata di syngas, utile nella fase di regolazione del bypass della girante per la regolazione del flusso di syngas.

Il gas prodotto viene completamente combusto in una torcia. Si tratta di una tubazione verticale in acciaio inossidabile con testa terminale anch'essa in acciaio inossidabile su cui sono installati un accenditore elettrico ad elevata tensione ed una termocoppia (TC4) di rilevazione della temperatura. Quando il gas viene inviato in torcia l'accenditore invia una scarica elettrica continua ad alto voltaggio che costituisce l'innesco per l'accensione del gas. A torcia spenta la temperatura misurata dalla termocoppia corrisponde a quella ambiente. Durante la combustione del syngas, si registra un sensibile aumento della temperatura in testa alla torcia. Quando la termocoppia rivela una temperatura superiore alla soglia di 200°C l'accenditore piezoelettrico viene arrestato. La temperatura della torcia non è rappresentativa poiché la termocoppia è posta sull'esterno della torcia, subendo pertanto sensibili variazioni in funzione delle condizioni ambientali. Se la temperatura della termocoppia dovesse scendere, allora viene reinnescato lo scintillatore piezoelettrico.

2.6 Ausiliari d’impianto

La sezione di circuito ausiliario delle acque consta di due vasche:

- vasca di scarico
- vasca di accumulo e sedimentazione

Nella prima sono accumulate le acque esauste derivanti dalla pulizia del fondo del reattore di gassificazione, dalla pulizia del syngas nello scrubber venturi e le condense derivanti dalla sezione di condensazione. Questi scarti sono convogliati alla vasca tramite tubazioni (mobili) che garantiscono il mantenimento in depressione dell’impianto. Una volta raggiunto il livello massimo un galleggiante attiva una pompa di rilancio (M6) che invia l’acqua ad una successiva vasca di accumulo e sedimentazione. Una coclea provvede ad asportare dal fondo della vasca di scarico i residui solidi che si formano nel tempo ed il char.

il design della vasca di accumulo e sedimentazione invece è configurato in quattro zone: nelle prime tre avviene la progressiva chiarificazione e purificazione dell’acqua da solidi sospesi e tar. Nella quarta ed ultima vasca invece l’acqua entra per sfioro cadendo dalle precedenti e viene mantenuta a temperatura costante grazie ad una torre di raffreddamento (TR). Sul fondo di questa sezione, l’acqua viene rilanciata al reattore di gassificazione, allo scrubber venturi ed alla torre di raffreddamento mediante tre pompe (M7,M8 e M9 rispettivamente).

La pompa di travaso (M6) movimentata l’acqua dalla vasca di scarico alla vasca di accumulo e sedimentazione. Il suo funzionamento non è in continuo, ma si accende quando il galleggiante raggiunge il livello massimo e si spegne quando raggiunge il minimo nella vasca di scarico. Per evitare un travaso di acqua ad impianto spento nella vasca di

accumulo alla vasca di scarico, è installata una valvola pneumatica on-off che alternativamente si apre e si chiude all’inizio e alla fine di ogni ciclo di travaso (la posizione ad impianto spento della valvola è Off). La pompa d’acqua per la rimozione della carbonella (M7) invia in continuo l’acqua dalla vasca di accumulo alla parte inferiore del reattore di gassificazione per la rimozione dei residui carboniosi. La portata alimentata dalla pompa può essere regolata agendo sulla valvola a saracinesca posta a monte della pompa. La pompa di alimentazione dell’acqua allo scrubber venturi (M8) invia in continuo l’acqua dalla vasca allo scrubber stesso. La portata alimentata dalla pompa può essere regolata agendo sulla valvola a saracinesca posta a monte della pompa.

La pompa di ricircolo acqua della torre di raffreddamento (M9) invia in continuo l’acqua dalla vasca di accumulo alla cima della torre stessa. La portata alimentata dalla pompa può essere regolata agendo sulla valvola a saracinesca posta a monte della pompa.

La torre di raffreddamento (TR) ha la funzione di mantenere la temperatura dell’acqua di raffreddamento e lavaggio ad un valore non superiore a 35 °C. Il ventilatore assiale montato sulla torre è a funzionamento continuo in modo da portare l’acqua alla minor temperatura possibile. Nella stagione invernale, quando la temperatura esterna contribuisce al raffreddamento dell’acqua nella vasca, il funzionamento del ventilatore potrebbe essere parzializzato mediante un inverter (non installato).

Tutte le utenze pneumatiche d’impianto sono asservite da una rete d’aria strumenti (compressore aria strumenti) costituita da tubazioni di acciaio zincato all’interno nelle quali fluisce aria ad una pressione di 5-7 bar. Sul circuito di distribuzione dell’aria strumenti è installato un pressostato di sicurezza tarato a 4,5 bar. Quando la pressione del sistema scende al di sotto di questo valore soglia, si avvia la procedura di emergenza di tutto l’impianto.

2.7 Sistema di controllo e modalità di funzionamento

L' impianto di gassificazione è parzialmente automatico e controllato da un PLC (Controllo a Logica Programmata) che garantisce il corretto coordinamento delle apparecchiature di impianto nel normale funzionamento, nonché l' innesco di logiche di emergenza al verificarsi di situazioni impreviste (condizioni operative potenzialmente pericolose per l' impianto o l'uomo). In questo modo si riducono al minimo le operazioni manuali necessarie garantendo inoltre livelli di sicurezza elevati per via del continuo monitoraggio delle condizioni operative e delle logiche d' impianto. A quadro del PLC è posta la manopola per l' accensione-spegnimento dell' impianto ed impostazione della modalità di funzionamento. Le modalità di funzionamento sono due: automatico e manuale.

Automatico:

- i motori elettrici vengono messi in marcia o arrestati in automatico dal sistema di controllo secondo le sequenze predisposte;
- le valvole automatiche e le serrande elettro-pneumatiche vengono azionate in apertura-chiusura in base alle sequenze automatiche predisposte nel sistema di controllo;
- i comandi manuali locali o remoti dei motori a chiave devono essere inibiti e posizionati sulla funzione automatico;
- tutti i sezionatori delle utenze elettriche ed i pulsanti a fungo per gli arresti di emergenza devono essere in posizione di funzionamento (posizione ON);
- sono attive tutte le sequenze d'allarme, blocco e sicurezza predisposte per la protezione dell'impianto.

Manuale:

- è possibile impostarlo in questa modalità solo per l’avvio delle procedure di spegnimento, fermo restando il divieto di precedere all’avviamento dell’impianto in condizioni manuali. In queste condizioni di funzionamento si dovrà infatti tener conto che:
- tutti i motori elettrici (pompe, ventilatori, compressori, coclee, ecc.) possono essere messi in marcia o arrestati in automatico dal sistema di controllo secondo le sequenze predisposte;
- tutte le valvole automatiche e le serrande elettro-pneumatiche possono essere aperte o chiuse utilizzando gli appositi comandi posti sul pannello di controllo;
- non viene eseguita nessuna delle sequenze automatiche operative o di sicurezza previste nel funzionamento automatico.

Il funzionamento automatico è basato su due cicli. Il ciclo 1 attiva le pompe, la torre di raffreddamento e monitora il livello delle due vasche. Il ciclo 2 attiva il carico della biomassa, apre gli ugelli e contemporaneamente attiva la soffiante a torcia, il controllo di livello nel gassificatore ed il controllo di pressione nella linea di clean-up. Prima di attivare il ciclo 2, l’operatore deve aprire la valvola posizionata tra lo scrubber ed il condensatore. Una volta attivato il ciclo 2, l’operatore deve provvedere all’ignizione del gassificatore con una torcia al propano da posizionare per 15 secondi in cima ad ogni ugello.

Il controllo del gassificatore comprende due operazioni di base :

- 1) regolare la frequenza di scarico del temporizzatore di lavoro del raschiatore del fondo (Tabella 2.3):
- 2) modulare il flusso di syngas mediante la valvola di by-pass della soffiante-

2.8 Strumentazione di controllo

Sulla linea di clean-up la temperatura del syngas viene monitorata mediante 4 termocoppie (*Figura 2.8 a*) di tipo J di 6 mm, connesse ad un concentratore di segnale National Instruments WLS/ENET 9163, che trasmette un segnale wireless ad un PC, in cui le temperature sono visualizzate su una rappresentazione del flow-sheet (*Figura 2.9*). Le termocoppie sono :

- TC-0 : posizionata all' uscita del gassificatore;
- TC-1 : posizionata prima dello scrubber;
- TC-2 : posizionata dopo lo scrubber;
- TC-3 : posizionata dopo la soffiante.



Figura 2.8: (a) TC-3, (b) trasmettitore wireless.

La temperatura nel letto del gassificatore è stata valutata mediante termocoppie di tipo K connesse ad un datalogger portatile, inserite nei 4 ugelli posizionati radialmente nel corpo del gassificatore. Le termocoppie, durante la misurazione, sono state inserite in un tubo d' acciaio per prevenirne danneggiamenti e ridurre l' effetto del calore da irraggiamento.

Essendo lunghe 1000 mm contro i circa 830 mm degli ugelli è stato possibile raggiungere la fine della gola del reattore.

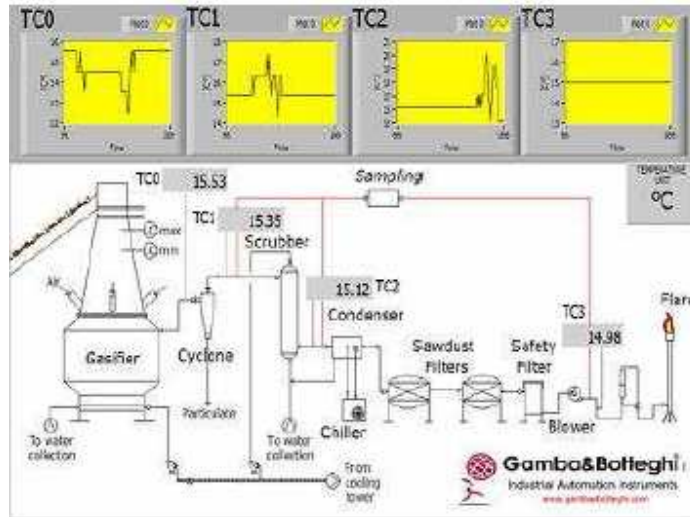


Figura 2.9: (c) interfaccia per la visualizzazione e la registrazione del segnale delle termocoppie.

Le pressioni vengono rilevate mediante dei manometri differenziali, che danno le seguenti letture :

- P_g : contropressione (vuoto/pressione atm) nella camicia anulare del gassificatore;
- P_n : contropressione allo sbocco degli ugelli di aspirazione dell' aria;
- ΔP_{cond} : caduta di pressione del condensatore;
- ΔP_{f1} : caduta di pressione del filtro FF-1;
- ΔP_{f2} : caduta di pressione del filtro FF-2;
- ΔP_{f3} : caduta di pressione del filtro di sicurezza SF;

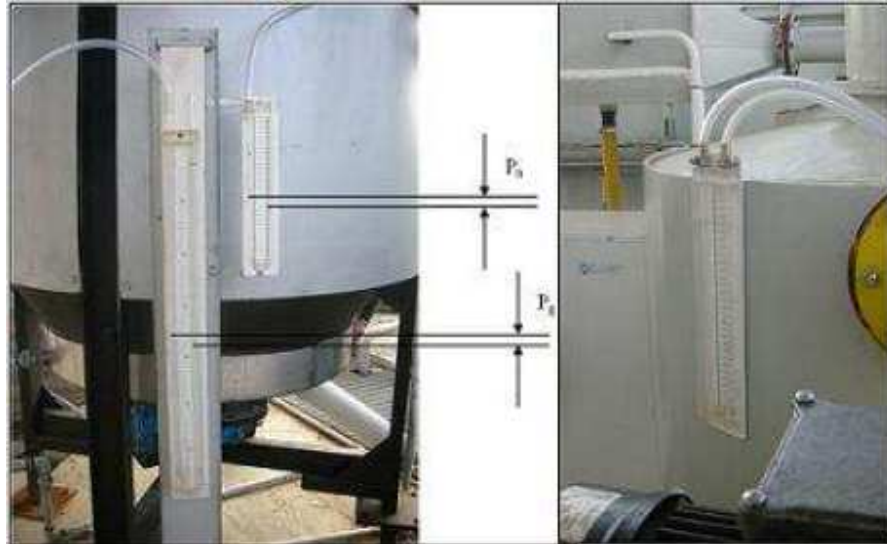


Figura 2.10: (a) Lettura manometri P_n e P_g , (b) manometro FF-2.

Le cadute di pressione della linea di clean-up, la cui lettura è riportata in *Figura 2.10*, sono un parametro fondamentale, in quanto influenzano il flusso massimo di syngas dell’impianto e indicano il grado di intasamento dovuto alla deposizione di particelle e tar. I limiti per ogni caduta di pressione forniti dal fornitore sono :

- $\Delta P_{\text{cond}} < 30 \text{ mmH}_2\text{O}$;
- $\Delta P_{f1} < 70 \text{ mmH}_2\text{O}$;
- $\Delta P_{f2} < 70 \text{ mmH}_2\text{O}$;
- $\Delta P_{f3} < 30 \text{ mmH}_2\text{O}$.

Al di sopra di questi valori avvengono fenomeni di deposizione e si rendono necessarie operazioni di mantenimento come la pulizia del condensatore e la sostituzione della segatura nei filtri. Prima dello svolgimento delle prove di gassificazione erano stati notati valori inferiori (superiori) per i filtri 1 e 2 e si è provveduto alla sostituzione della segatura in entrambi.

2.9 Strumentazione di analisi

L'analisi del syngas prodotto è stata effettuata con un micro-GC e un FTIR portatili, mentre il campionamento delle frazioni condensabili nel syngas è stato effettuato mediante un sistema di campionamento tar.

2.9.1 Campionamento ed analisi dei gas mediante Micro-GC:

La cromatografia comprende una serie di tecniche analitiche di separazione di una miscela nei suoi componenti, basate sulla migrazione differenziale dei vari componenti in un sistema di due fasi, di cui una fissa (detta fase stazionaria) ed una in movimento (detta fase mobile). Tutti i metodi cromatografici prevedono la presenza di queste due fasi, la fase stazionaria e la fase mobile, immiscibili fra loro e poste in contatto.

La miscela campione, introdotta nella fase mobile, subisce una serie di ripartizioni fra le due fasi, mentre viene trascinata da quella mobile. La differenza di affinità dei vari componenti per le due fasi determina la differente velocità di migrazione di questi, con conseguente separazione degli stessi.

Nella gascromatografia (GC), la fase mobile è un gas che fluisce attraverso una colonna, in cui si trova la fase stazionaria. Con questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi. Le sostanze da separare devono essere portate ad una temperatura sufficiente a renderle gassose o comunque a portarle allo stato di vapore. L'iniettore e la colonna devono essere dunque portati alla temperatura che rende volatili le specie da separare e termostatati.

La gascromatografia risulta quindi applicabile solamente a sostanze volatili e termostabili. Un dispositivo cromatografo comprende i seguenti elementi fondamentali: un sistema di alimentazione della fase mobile, un sistema di iniezione o deposizione del campione, la colonna cromatografica, ed infine, un sistema di rivelazione dei componenti eluiti.

Nella cromatografia di eluizione, il campione viene introdotto in testa alla colonna e la fase mobile, costituita dal gas di trasporto, viene fatta fluire attraverso la colonna riempita di fase stazionaria. Durante l'attraversamento della colonna, i componenti presenti nel campione si ripartiscono in modo caratteristico tra la fase mobile e quella stazionaria. Poiché un composto può muoversi attraverso la colonna solo quando è nella fase mobile, la velocità media alla quale il composto migra dipenderà dalla frazione di tempo che esso trascorre in questa fase. Questa frazione è piccola per i soluti fortemente trattenuti dalla fase stazionaria, ed è elevata quanto più probabile è la ritenzione nella fase mobile. Di conseguenza, si ha una diversità nei tempi di percorrenza della colonna da parte di ciascun composto.

Se un rivelatore che risponde alla concentrazione del soluto è posto all'uscita della colonna ed il suo segnale viene riportato in funzione del tempo, si ottiene un grafico costituito da una serie di picchi, detto cromatogramma, in cui ciascun picco, avente un tempo caratteristico, detto tempo di ritenzione, corrisponde ad un composto separato nella colonna. La cromatografia può, quindi, essere utilizzata per l'identificazione qualitativa dei composti analizzati, ma anche per quella quantitativa misurando l'area di ciascun picco che è proporzionale alla quantità di sostanza che dà luogo al picco stesso. In generale, i coefficienti di proporzionalità per composti diversi sono differenti, per cui è necessario ricorrere alla calibrazione della risposta dello strumento, che può essere eseguita secondo vari metodi:

- metodo della taratura diretta;
- metodo della normalizzazione interna;
- metodo della standardizzazione interna;
- metodo delle aggiunte.

Nel metodo della taratura diretta, vengono iniettate quantità note del componente da determinare, e vengono misurate le aree dei picchi; si costruisce poi una curva di

calibrazione che riporta l'area del picco in funzione della quantità dello standard iniettato. Iniettando quindi un'aliquota nota di campione, si misura l'area corrispondente al picco del prodotto di interesse e, della curva di calibrazione, si determina la sua quantità.

Lo strumento utilizzato nel presente lavoro di tesi per l'analisi dei gas è il Micro-GC Agilent 3000 (*Figura 2.11*) ed è stato posizionato nell'impianto di gassificazione dopo la soffiante vicino la termocoppia TC-3. Questo può eseguire una completa analisi di idrogeno, di idrocarburi saturi e olefinici (C1-C5 e C6) e di gas fissi (O₂, N₂, CO, CO₂) in meno di 160 secondi.



Figura 2.11: Micro GC-Agilent 3000.

2.9.2 Analisi FTIR:

La spettrometria infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) per l'analisi dei composti gassosi emessi è una tecnica che si è rapidamente diffusa negli ultimi anni.

I dati FTIR vengono utilizzati principalmente per l'analisi qualitativa di prodotti di decomposizione o di reazione, anche se l'impiego di tale sistema può essere utilizzato per determinazioni quantitative dei composti generati.

Limitazioni nell'uso della tecnica possono derivare da difficoltà nell'interpretazione dei risultati IR, legate all'eventuale formazione contemporanea di un elevato numero di

composti volatili durante i processi indagati. Deve inoltre essere ricordato che le molecole biatomiche omonucleari non assorbono nell’infrarosso e quindi non possono essere individuate.

Nel presente lavoro di tesi l’accoppiamento della termogravimetrica con la spettrometria FTIR ha consentito la caratterizzazione del contenuto d’acqua del condensato campionato con il sistema di campionamento tar nelle prove di gassificazione; la spettrometria FTIR è stata utilizzata anche per la determinazione qualitativa e quantitativa dei prodotti di gassificazione.

Determinazioni quantitative FTIR:

Grandezze fondamentali per l’analisi FTIR quantitativa sono la trasmittanza (T), definita come rapporto tra la potenza radiante trasmessa dal campione e quella incidente, e l’assorbanza (A), legata alla trasmittanza dalla relazione:

$$A = -\log(T)$$

La legge di Lambert-Beer offre un’espressione che lega l’assorbanza ad una specifica lunghezza d’onda alla concentrazione della specie chimica responsabile dell’assorbimento:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

dove ε è il coefficiente di estinzione (coefficiente di assorbimento molare o assorbanza specifica molare), l il cammino ottico attraverso il campione e C la concentrazione. Il valore di ε è funzione della specie chimica analizzata, della lunghezza d’onda e della temperatura.

La legge di Lambert-Beer stabilisce dunque una relazione lineare tra assorbanza e concentrazione. Possono comunque presentarsi deviazioni di vario tipo: reali,

chimiche, fisiche, e strumentali, dovute al fatto che spesso si è costretti ad operare con bande passanti larghe rispetto all’ampiezza del picco. Di conseguenza ci si trova ad operare su valori medi anziché puntuali come previsto dalla legge la quale è rigorosamente valida solo per radiazione monocromatica.

Quest’ultimo fattore rende le misure strettamente dipendenti dal potere risolutivo dello strumento. La risoluzione spettrale degli spettrometri IR è in genere bassa, ciò comporta necessariamente che il valore del coefficiente di assorbimento molare sia dipendente dalla risoluzione scelta per le misure.

La limitata risoluzione degli spettrometri IR comporta che l’equazione sia generalmente utilizzata su un intervallo di lunghezze d’onda o di numeri d’onda ($\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$):

$$I = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\nu = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot l \cdot C d\tilde{\nu} = K \cdot C$$

dove:

$$K = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot l \cdot d\tilde{\nu}$$

K è una costante di proporzionalità incognita il cui valore dipende dal composto in esame, dall’intervallo di numero d’onda, dalla temperatura del gas e dalla risoluzione dello strumento.

Per questi motivi, valori attendibili di K possono essere determinati solo mediante calibrazione sperimentale. Inoltre K dipende anche dalla concentrazione, a meno che siano trascurabili le deviazioni della legge di Lambert-Beer (ad esempio, qualora si operi su intervalli di concentrazione limitati).

In merito alla dipendenza dalla temperatura, nel caso di analisi on-line di gas, data la piccola inerzia termica di questi ultimi, la temperatura di ingresso del gas nella cella è in genere relativamente poco influente, ed il gas può essere considerato alla temperatura della cella durante la misura.

Per la scelta dell’intervallo di numeri d’onda su cui calcolare l’integrale riportato nell’equazione, è necessario individuare una zona spettrale in cui il composto in esame presenti una banda di assorbimento priva di interferenze dovute all’assorbimento da parte di altre specie chimiche. Questo aspetto costituisce una delle limitazioni più importanti all’impiego della spettrometria IR per analisi quantitative di miscele.

La tecnica convenzionale usata per determinazioni FTIR quantitative di composti gassosi è basata su una calibrazione realizzata mediante l’impiego di diverse miscele gassose a concentrazione nota del composto di interesse. Tuttavia ciò richiede la disponibilità di un elevato numero di standard a diversa concentrazione.

Al fine di limitare i problemi citati, sono stati proposti metodi di calibrazione a impulso. Tali metodi prevedono l’invio allo spettrometro di un impulso contenente una quantità nota del composto di interesse.

Strumentazione:

L’FTIR utilizzato (*Figura 2.12*) è stato commissionato nel Febbraio 2011. Questa tipologia di strumento campiona una quantità di gas maggiore rispetto al micro GC ($0,5-1 \text{ m}^3/\text{h}$), questo implica che il sistema di campionamento non deve contaminare il gas con fonti di calore. Come conseguenza è stato scelto un eiettore ad aria, in quanto evita l’utilizzo del dispositivo elettrico. Altri problemi sono:

- la possibile presenza di opere condensabili nel gas, che possono danneggiare l’FTIR
- l’FTIR non può essere utilizzato al di fuori del case poiché può essere contaminato e danneggiato da polveri e altri gas.

Di conseguenza la linea di campionamento è stata predisposta di un sistema di riscaldamento per mantenere i vapori in fase gas. Inoltre è stata sviluppata una cabina d'acciaio per evitare il contatto con l'ambiente e le variazioni delle condizioni operative (temperatura e pressione) che possono influenzare negativamente l'analizzatore FTIR che si trova nel cabinet.



Figura 2.12: FTIR - cabina pressurizzata.

2.9.3 Campionatore TAR:

Il sistema di campionamento del TAR è stato progettato e costruito in collaborazione con Gamba & Botteghi S.N.C. di Guasticce (LI).

Il sistema sfrutta il metodo a condensazione, che si basa essenzialmente sulla continua aspirazione di syngas dal sistema in esame successivamente inviato ad un treno di separatori detti impinger. L'azione base di separazione è dovuta al raffreddamento del gas negli impinger, i quali sono mantenuti a basse temperature al fine di effettuare la condensazione del tar.

Il sistema è di semplice utilizzo oltre che facilmente trasportabile ed adattabile alle condizioni logistiche di campionamento. E' possibile, inoltre, la determinazione diretta della quantità di tar prodotto mediante semplice analisi gravimetrica.

Punto di campionamento:

Il sistema di campionamento tar viene posizionato nell'impianto di gassificazione subito dopo il ciclone accanto alla termocoppia TC-1 (*Figura 2.13*). Il campionatore viene collegato agli impianti connettendo l'involucro mobile contenente l'impinger 1 alle valvole di derivazione mediante clamp e guarnizione in grafite. La procedura di campionamento prevede l'accensione del sistema, il settaggio dei set-point, il collegamento all'impianto quando le temperature hanno raggiunto i valori di set-point, e l'accensione della pompa contestualmente all'apertura della valvola di derivazione dell'impianto.

Descrizione del sistema:

Il campionatore tar preleva una portata di gas dall'impianto a cui è collegato ed effettua un frazionamento in 3 impinger mantenuti a temperatura decrescente allo scopo di permettere la condensazione delle diverse frazioni del tar all'interno di provette in vetro da 30×150 mm. La *Figura 2.13* mostra uno schema del sistema.

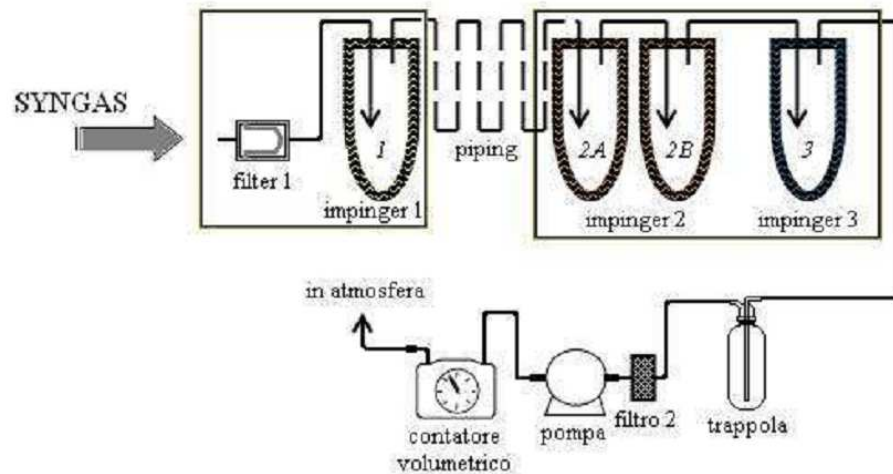


Figura 2.13: Schema Tar-sampling.

Il sistema opera in depressione mediante una pompa a membrana, posta a valle, della TCR Tecora s.r.l. modello BRAVO Basic M avente campo d'impiego tra 0,1 – 35 [l/min]. Un vacuometro posto a pannello fornisce il valore di intasamento del dispositivo collegato e permette di testare la tenuta pneumatica del sistema. Sono, inoltre, presenti un contatore volumetrico ed un termometro digitale per la misura della temperatura del gas.

Il filtro1 in acciaio sinterizzato viene mantenuto ad una temperatura di 200°C mentre l'impinger 1 (*Figura 2.14 a*) è termostatato a 120°C al fine di favorire la condensazione della frazione più pesante del tar. Entrambi sono contenuti in un involucro mobile, collegato al resto del campionatore da una tubazione di 5 m di lunghezza, coibentata e tracciata elettricamente a temperatura di 200°C, in questo modo il sistema può essere connesso anche nei punti di campionamento logisticamente più difficoltosi da raggiungere.

L'impinger 2 (*Figura 2.14 b*), a differenza degli altri, contiene due provette, anziché una, mantenute a 10°C per condensare anche le frazioni leggere, oltre al vapore

acquoso. La presenza della seconda provetta serve ad incentivarne ulteriormente la condensazione, in quanto raddoppia il tempo di contatto.

L’ultimo impinger, termostatato a -15°C mediante celle Peltier, ha funzioni di guardia al fine di evitare che gocce di acqua e/o tar vengano trascinate dal flusso gassoso ed arrivino alla pompa.

All’interno degli impinger sono alloggiate delle provette in vetro su un supporto filettato inserite dal basso, la cui tenuta è assicurata da una molla a coefficiente di elasticità noto, che preme la provetta contro una guarnizione in silicone.

A valle del terzo impinger è posta una trappola in vetro sotto ghiaccio ed un ulteriore filtro per gas in materiale vetroso prima della pompa.



Figura 2.14: (a) Impinger 1, (b) Impinger 2 e 3.

CAPITOLO 3: CAMPAGNA DI COGASSIFICAZIONE

L'obiettivo della campagna di cogassificazione è stata la valutazione delle prestazioni del gassificatore, progettato per lavorare esclusivamente con biomasse, con una carica composta da sarmento e carbone.

Essendo il carbone una materia prima ricca di carbonio si è pensato che questo potesse avere un comportamento molto simile al Char nella zona di riduzione del reattore e quindi favorire la formazione di un efficiente letto di riduzione capace di esaltare la produzione di H_2 e CO mediante reazioni eterogenee.

In quest'ottica si è scelto di utilizzare l'antracite in quanto, tra tutti i tipi di carbone, oltre ad essere quello con maggiore potere calorifico, è anche quello che presenta una maggior quantità di carbonio (e quindi più simile al Char).

3.1 Strategia della prova e strumenti di valutazione adoperati

La campagna di prove si è sviluppata nel corso di quattro giornate in cui, in ognuna di esse l'impianto è stato messo in funzione la mattina e fermato a fine giornata. In più, durante l'intera campagna di prove ci sono stati alcuni piccoli inconvenienti che ci hanno costretto ad interrompere momentaneamente (per un periodo non superiore ai trenta minuti) la marcia. Alla ripartenza (sia giornaliera che dalle interruzioni) c'è stato quindi un lasso di tempo in cui l'impianto è stato considerato, sulla base dei parametri registrati, in fase di "ri – avviamento" in cui si è deciso di non considerare indicativi i dati di composizione rilevati.

I parametri del sistema che incidono direttamente sulla quantità e la qualità del syngas prodotto, sono le caratteristiche morfologiche del tipo di alimentazione introdotta, la

permeabilità del letto di biomassa all'interno del gassificatore e il regime di potenza col quale la soffiante aspira aria dal sistema (apertura bypass). Questi tre parametri s'influenzano l'uno con l'altro in maniera diretta.

La composizione (ceneri, materiale volatile e carbonio fisso), l'umidità, la densità e il potere calorifico della biomassa introdotta sono quelle caratteristiche da cui si deduce la predisposizione o meno a produrre un syngas di buona qualità: alte percentuali di ceneri ad esempio ci fanno prevedere la possibilità di formazione d'incrostazioni o la presenza di alte quantità di particolato nella corrente di uscita dal reattore. Un'alta quantità di materiale volatile o di carbonio fisso induce invece a pensare ad una corrente di syngas in uscita ricca in un caso di composti quali idrogeno o metano, nell'altra di monossido di carbonio. Tutti questi parametri non sono ovviamente manipolabili a impianto in funzione, ma possono e devono essere studiati anticipatamente per stabilire il tipo di alimentazione idonea ad essere gassificata ed eventualmente il tipo di pretrattamenti da eseguire sui feedstock.

La permeabilità del letto invece è il parametro chiave per valutare l'efficienza meccanica del reattore. Questa ha una forte incidenza sulla quantità di aria che la soffiante riesce ad aspirare (e quindi sulla portata di syngas prodotto) e sulle perdite di carico che si registrano nel gassificatore.

Un letto costituito infatti, da un materiale con un alto grado di vuoto tra le proprie particelle (quindi con alta permeabilità) favorirà un attraversamento "indisturbato" (cioè senza reazione) da parte del veicolo gassificante (aria) e ed avrà quindi un minor valore di perdite di carico ma anche un maggior valore di portata di syngas prodotto (che probabilmente risulterà essere di scarsa qualità). Viceversa, un materiale molto denso e compatto (bassa permeabilità) tenderà ad ostacolare il cammino dell'aria facendo aumentare sia il tempo di residenza all'interno del letto (e quindi la possibilità di reazione

all'equilibrio) sia le perdite di carico, producendo in questa maniera una minor quantità di syngas che però potrebbe essere di qualità migliore.

In definitiva, si capisce quindi che, per quanto riguarda la permeabilità del letto, questa non può essere controllata direttamente attraverso un dispositivo ma è invece strettamente dipendente sia dalla densità del materiale che costituisce il letto (intesa come grado di vuoto tra le particelle) sia dalla quantità di aria che entra nel reattore dagli ugelli.

La quantità di aria aspirata invece, può essere indirettamente tenuta sotto controllo andando ad agire sull'apertura del bypass: essa costituisce quindi la principale variabile manipolabile del sistema. Immaginando idealmente che le resistenze dovute alle apparecchiature tra reattore e soffiante siano trascurabili, si ha che tenendo il bypass completamente aperto la soffiante impiega parte della sua potenza per ricircolare il gas, pertanto la quantità di aria aspirata dagli ugelli del reattore sarà la più bassa possibile. Di contro, andando invece a chiudere (parzialmente o totalmente) il bypass, la soffiante impiegherà a mano a mano sempre meno potenza nel ricircolo e quindi la portata di gas aspirata aumenterà in maniera progressiva. In *Figura 3.1* è rappresentato l'andamento della portata a "secco" (reattore spento) rilevata dall'asometro in funzione della posizione del bypass. Si può notare come effettivamente andando a chiudere gradualmente il livello di ricircolo, la portata di gas aspirato aumenta. Questo parametro ha un'incidenza diretta sul consumo di biomassa sia sulla qualità del syngas prodotto: è, infatti, intuitivo comprendere che una maggior quantità di aria aspirata comporterà più ossigeno all'interno del reattore che si tradurrà in regimi di combustione più spinti, i quali a loro volta comporteranno un più alto consumo di biomassa ma anche una composizione del syngas più ricca di specie incombustibili (CO_2).

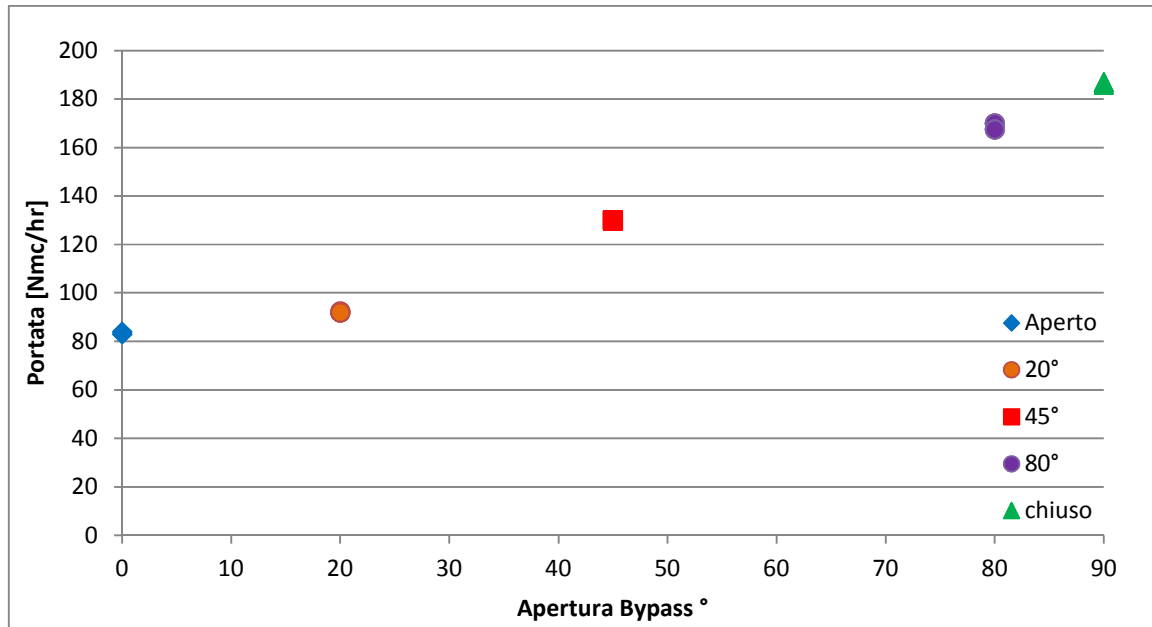


Figura 3.1: Andamento della portata a secco in funzione della posizione del Bypass.

Considerando il letto di biomassa nel reattore come un mezzo poroso, l'andamento del gas può essere descritto qualitativamente, dall'equazione di Darcy:

$$Q = \frac{-kA}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

Dove Q è la portata di aria aspirata, A è la sezione di passaggio, L la lunghezza del gassificatore, μ la viscosità del fluido, ΔP la perdita di carico e k la permeabilità del letto.

È da tenere presente che nel gassificatore la sezione di passaggio non è costante, pertanto l'equazione di Darcy, costituisce un'approssimazione che serve soltanto per fornire un'idea qualitativa di funzionamento.

Per valutare le prestazioni del gassificatore sono stati tenuti sotto controllo una serie di parametri elencati di seguito che in alcuni casi sono stati rilevati direttamente in campo

attraverso l'osservazione degli strumenti di misura, mentre in altri sono stati stimati attraverso l'utilizzo di semplici formule o equazioni.

- Perdita di carico del letto di biomassa (ΔP)
- Portata di syngas prodotto (Q)
- Rapporto % di perdita di carico all'ingresso e all'uscita del gassificatore (X)
- Composizione del syngas prodotto
- Rapporto di Equivalenza ($ER = Equivalent Ratio$)
- Efficienza del gas freddo ($CGE = Cold Gas Efficiency$)
- Produttività specifica (PS)

La portata di syngas prodotto Q , e le perdite di carico (ΔP) all'interno del letto sono i due parametri chiave per valutare il funzionamento del reattore e le prestazioni dell'intero impianto in termini di produttività e resa della biomassa.

La portata di syngas prodotto Q , è stata rilevata attraverso la lettura diretta in campo del valore riportato dall'asometro (con un intervallo di tempo tra le varie letture di circa due minuti), mentre le perdite di carico all'interno del letto sono state valutate come differenza tra i due differenziali di pressione:

$$\Delta P = \Delta P_g - \Delta P_n = (P_{amb} - P_{out}) - (P_{amb} - P_{in}) = P_{in} - P_{out}$$

Dove ΔP_g e ΔP_n sono rispettivamente il differenziale di pressione all'uscita del gassificatore e all'ingresso degli ugelli (anch'essi sono stati rilevati dalla lettura diretta dei valori riportati sui manometri differenziali presenti in campo).

Il rapporto percentuale di perdita di carico all'ingresso e all'uscita del gassificatore (X), è strettamente parente della perdita di carico ΔP e può essere pensato (in via del tutto qualitativa) come un indice di permeabilità del letto all'interno del reattore ed è stato calcolato sulla base dei valori (istante per istante) dei differenziali di pressione:

$$X = \frac{\Delta P_n}{\Delta P_g} \cdot 100$$

Le composizioni del syngas sono l'altro parametro fondamentale da cui è stato possibile ricavare tutta una serie di altri indici di cruciale importanza per comprendere a fondo il funzionamento dell'impianto e per stimare l'efficienza dell'intero processo. Queste sono state rilevate attraverso gli strumenti di analisi Micro – GC e FTIR il cui funzionamento è stato spiegato in precedenza.

Il rapporto di equivalenza è uno di questi indici che ci rende conto del regime di reazione che avviene all'interno del gassificatore e quindi (indirettamente) anche della quantità d'incombusti presenti nel syngas. Viene espresso come rapporto tra altri due indici (AFR_{real} e AFR_{stoich}) e varia tra 0 e 1: quando ER vale 1 siamo in presenza di combustione totale, mentre quando è 0 la reazione è di pirolisi. Il regime di gassificazione si ha per valori compresi tra questi due estremi.

$$ER = \frac{(AFR)_{real}}{(AFR)_{stoich}}$$

L'indice *Air Fuel Ratio* (AFR) rappresenta la quantità di aria alimentata per unità di combustibile. L'*Air Fuel Ratio reale* (AFR_{real}) è quello dato dal rapporto tra portata di aria alimentata e portata di combustibile in ingresso.

$$(AFR)_{real} = \frac{\dot{m}_{air}}{\dot{m}_{feed}}$$

Dove la portata di combustibile in ingresso \dot{m}_{feed} coincide con la biomassa alimentata al reattore ed è un dato che è stato tenuto sotto controllo andando a pesare costantemente le quantità che venivano introdotte nella tramoggia.

La portata di aria in ingresso agli ugelli \dot{m}_{air} invece è stata determinata nel modo seguente sulla base dei dati (istante per istante) di portata di Syngas prodotto (\dot{Q}_{syn}) e della % di azoto $(\%N_2)_{syn}$ rilevata dal Micro – GC (nel syngas):

$$\dot{m}_{air} = \dot{Q}_{air} \cdot \frac{P \cdot PM_{air}}{R \cdot T} = 1.288 \cdot \dot{Q}_{air}$$

Con

- $\dot{Q}_{air} = \frac{\dot{Q}_{syn} \cdot (\%N_2)_{syn}}{(\%N_2)_{air}}$
- $P = 1 \text{ atm}$
- PM_{air} = peso molecolare dell'aria
- R = costante universale dei gas perfetti
- T = temperatura di ingresso agli ugelli ($T_{amb} \approx 293 \text{ K}$)
- $(\%N_2)_{air}$ = frazione percentuale massica di azoto nell'aria

L'*Air Fuel Ratio stechiometrico* $(AFR)_{stoich}$ invece rappresenta per uno specifico combustibile (in questo caso Sarmiento + Carbone) la quantità stechiometrica di aria necessaria ad ossidarlo completamente e può essere determinato conoscendo la composizione elementare attraverso la seguente correlazione ricavata dal *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Equation 27 – 41, Pag. 27 – 40) [28]:

$$(AFR)_{stoich} = \frac{32,03}{(1 - Ash)} \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} - \frac{O}{32} + \frac{S}{32} \right)$$

Dove C , H , O , S e Ash sono le percentuali in massa della biomassa rispettivamente di carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo e ceneri.

Va specificato che nella nostra analisi sono stati determinati due diversi tipi di ER , uno “istantaneo” calcolato sulla base delle portate istantanee di aria e combustibile alimentate (\dot{m}_{air} e \dot{m}_{feed} in kg/hr) e uno “medio globale” calcolato sulla base della quantità totale di biomassa alimentata e di aria aspirata dagli ugelli a fine giornata (m_{air} e m_{feed} in kg/giorno).

La *Cold Gas Efficiency (CGE)* è forse il parametro più indicativo per valutare l'efficienza energetica globale dell'intero processo. È definita come rapporto tra i MJ ottenuti e i MJ impiegati nell'intero processo e viene calcolata nel modo seguente sulla base della quantità di syngas prodotto (Q_{syn}) per il suo potere calorifico (LHV_{syn}) e della biomassa secca utilizzata (m_{feed}) per il proprio potere calorifico (LHV_{feed}):

$$CGE = \frac{Q_{syn} \left[\frac{Nm^3}{giorno} \right] \cdot LHV_{syn} \left[\frac{MJ}{Nm^3} \right]}{m_{feed} \left[\frac{kg}{giorno} \right] \cdot LHV_{feed} \left[\frac{MJ}{kg} \right]}$$

La quantità di syngas prodotto (Q_{syn}) è stata determinata andando a sommare i prodotti tra valori di portata letti direttamente dall'asometro (\dot{Q}_{syn}) per l'intervallo di tempo intercorso tra una lettura e l'altra (Δt):

$$Q_{syn} = \sum_{i=1}^n (\dot{Q}_{syn})_i \cdot (\Delta t)_i$$

La massa di alimentazione (m_{feed}) è data dalla quantità giornaliera di biomassa introdotta (sarmento) più quella di carbone, ovvero:

$$m_{feed} = m_{sarmento} + m_{carbone}$$

Il valore del potere calorifico del syngas prodotto (LHV_{syn}) è stato determinato sulla base della composizione del syngas, facendo una media pesata nel tempo dei valori rilevati istante per istante.

$$LHV_{syn} = \%CO \cdot LHV_{CO} + \%CH_4 \cdot LHV_{CH_4} + \%H_2 \cdot LHV_{H_2} + \%C_2H_6 \cdot LHV_{C_2H_6} + \%C_2H_4 \cdot LHV_{C_2H_4} + \%C_2H_2 \cdot LHV_{C_2H_2}$$

Per quanto riguarda il potere calorifico dell'alimentazione (LHV_{feed}) invece, è stato determinato sulla base frazione percentuale di carbone giornaliera introdotta assieme alla biomassa.

$$LHV_{feed} = \frac{m_{sarmiento}}{m_{feed}} \cdot LHV_{sarmiento} + \frac{m_{carbone}}{m_{feed}} \cdot LHV_{carbone}$$

L'ultimo parametro che è stato preso in considerazione per valutare le prestazioni del gassificatore è la *Produttività Specifica (PS)* definita come quantità di syngas prodotto per unità di biomassa alimentata.

$$PS = \frac{Q_{syn} \left[\frac{Nm^3}{giorno} \right]}{m_{feed} \left[\frac{kg}{giorno} \right]}$$

Questi ultimi due parametri sono particolarmente importanti in quanto ci forniscono una quantificazione diretta in un caso della resa in termini di produzione dell'intero processo (*PS*), nell'altro dell'efficienza energetica che si riesce ad ottenere (*CGE*). Effettuando quindi dei confronti tra questi parametri per campagne di prove in cui sono state utilizzate alimentazioni differenti, è possibile avere un'idea di come l'impianto e il processo risponda ai diversi tipi di biomassa. In particolare nella nostra analisi è stato preso come riferimento su cui confrontare i risultati ottenuti una precedente campagna di prove in cui era stato gassificato esclusivamente sarmiento.

Va specificato che durante il primo giorno l'impianto, che veniva da un lungo periodo di fermo, necessitava di un adeguato avviamento per portare l'intero sistema in temperatura e nelle condizioni ottimali per il corretto funzionamento delle prove dei giorni successivi. Per queste ragioni quindi, è stato fatto funzionare a regimi di aspirazione di aria bassi (bypass aperto e parzialmente aperto). Durante il secondo e il terzo giorno si è cercato invece di testare tutti i regimi di aspirazione (bypass aperto, parzialmente aperto, aperto a metà e chiuso) al fine di ottenere una panoramica di dati più ampia, mentre nel quarto giorno si è tornati a basse aspirazioni in quanto durante i giorni precedenti si è registrato un inconveniente al sistema di condensazione che ha fatto sì che l'impianto avesse bisogno di funzionare in regimi più blandi. In particolare, al sistema di condensazione sono state rilevate delle perdite di carico crescenti fino a valori oltre i limiti ammissibili che ci

hanno fatto pensare a delle eccessive incrostazioni di materiale condensabile sul fascio lamellare. Inoltre l'eccessiva temperatura delle tubazioni all'uscita del condensatore ci ha indotto a pensare anche ad un malfunzionamento del chiller. Entrambe queste ipotesi sono state confermate: nel caso del chiller, da un tecnico specializzato chiamato sul momento che ha provveduto a sistemare il problema immediatamente, mentre nell'altro caso a campagna terminata aprendo direttamente il condensatore e verificando con occhio l'intasamento della zona d'ingresso del gas.

Un ultimo fattore di cui dover tener conto nella nostra analisi consiste nel fatto che al momento dell'accensione, il letto del reattore era costituito esclusivamente da sarmento (presente dalla campagna di prove precedente), quindi, dall'istante in cui la prima frazione di carbone è stata inserita, è stato necessario che questa arrivasse in fondo al gassificatore affinché il suo effetto potesse cominciare a risentirsi. In altre parole per costituire il "nuovo" letto di cogassificazione composto da biomassa e carbone è intercorso un periodo di tempo in cui il gassificatore è stato "ripulito" dal vecchio materiale.

3.2 Preparazione e pretrattamento del carbone e del sarmento

Il carbone antracitico è stato reperito da un rivenditore di combustibili che ci ha fornito la materia prima in pezzatura disomogenea con elementi di dimensione anche superiore ai 10/15 cm, pertanto si è resa necessaria una macinazione al fine di portare in specifica il combustibile. Il sarmento invece era disponibile da sperimentazioni precedenti in cui si era provveduto a rendere la pezzatura omogenea (con dimensioni inferiori ai 6 cm) attraverso una macchina cippatrice. Su entrambi i feedstock quindi, si è provveduto ad effettuare una vagliatura con l'obiettivo di eliminare la polvere e i pezzi troppo piccoli incompatibili

con le specifiche del gassificatore. Nella *Tabella 3.1* sottostante è riportata la distribuzione dimensionale ottimale per il corretto funzionamento del reattore.

PARAMETRI LIMITE PER IL CIPPATO DI LEGNO – ANALISI GRANULOMETRICHE			
Classi di granulometria [mm]	Denominazione	% ammessa	Riferimento normativo
$8 < \phi < 63$	Cippato	88 – 100	CEN 15149
$3.15 < \phi < 8$	Cippato fine	0 – 10	
$\phi < 3.15$	Polvere o segatura	0 – 2	

Tabella 3.1: Specifiche del reattore sulla distribuzione dimensionale dell'alimentazione.

I due feedstock sono stati caratterizzati mediante l'analisi immediata ed elementare ne è stato valutato il potere calorifico, l'umidità, la distribuzione dimensionale (a seguito dell'operazione di vagliatura) e la densità apparente. In *Tabella 3.2* sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi.

Analisi		Specie	
		Sarmento	Carbone antracitico
Umidità [%]		16.1	1.4
Analisi immediata	VM [% dry]	77.77	5.58
	FC [% dry]	18.42	91.11
	ASH [% dry]	3.81	3.31
Analisi elementare	N [% daf]	0.92	1.20
	C [% daf]	51.65	91.75
	H [% daf]	5.88	3.45
	O [% daf]	41.55	3.59
Distribuzione dimensionale	$\phi < 3.35$ mm [%]	12.8	2,13
	3.35 mm $< \phi < 8$ mm [%]	40.4	26.97
	8 mm $< \phi < 16$ mm [%]	34.0	50.72
	$\phi > 16$ mm [%]	12.8	20.18
Potere calorifico LHV [MJ/kg]		18.1	32.5
Densità apparente [kg/m ³]		180	800

Tabella 3.2: Proprietà chimico – fisiche dei materiali di alimentazione.

Come si può notare dai risultati, le proprietà morfologiche del sarmento e del carbone antracitico sono sensibilmente differenti. In particolare si osserva che l'umidità del carbone è molto inferiore a quella della sarmento, ma entrambe risultano rientrare nei limiti operativi imposti dal gassificatore. Per quanto riguarda la composizione invece, si vede come il carbone sia costituito quasi esclusivamente da carbonio fisso, mentre il sarmento prevalentemente da materiale volatile. L'altra grande differenza si osserva nel potere calorifico e nella densità apparente: il carbone ha un LHV quasi doppio e una densità quasi 4 volte maggiore rispetto al sarmento.

Infine, la distribuzione dimensionale sia per il sarmento che per il carbone presenta le classi intermedie leggermente sbilanciate poiché la pezzatura da 3.35 mm a 8 mm è al di sopra del valore limite ammesso (10%), mentre le successive due accorpate sono al di sotto dell'88%. Anche se la pezzatura non può considerarsi ottimale, va comunque precisato che i maggiori problemi di funzionamento del reattore sono causati dal non rispetto dei due limiti estremi (inferiore e superiore) che invece in questo caso sono stati garantiti da un'opportuna macinazione (per quanto riguarda il carbone) che impedisse pezzature al di sopra dei 63 mm e da una vagliatura che ha abbassato ulteriormente la % di polvere (che tuttavia per il carbone risultava essere già in specifica).

Se da una parte ci si aspetta che queste grandi differenze comportino delle difficoltà nell'interazione tra i due feedstock, dall'altra la speranza, viste le caratteristiche del carbone, è di riuscire ad apprezzare un sensibile miglioramento nella qualità del syngas prodotto.

3.3 Analisi dei parametri fluidodinamici ottenuti

Di seguito vengono riportati e discussi gli andamenti dei tre principali parametri fluidodinamici (ΔP , \dot{Q}_{syn} e X) rilevati durante la campagna di prove.

3.3.1 Andamento delle ΔP e della Q_{syn} in funzione del tempo:

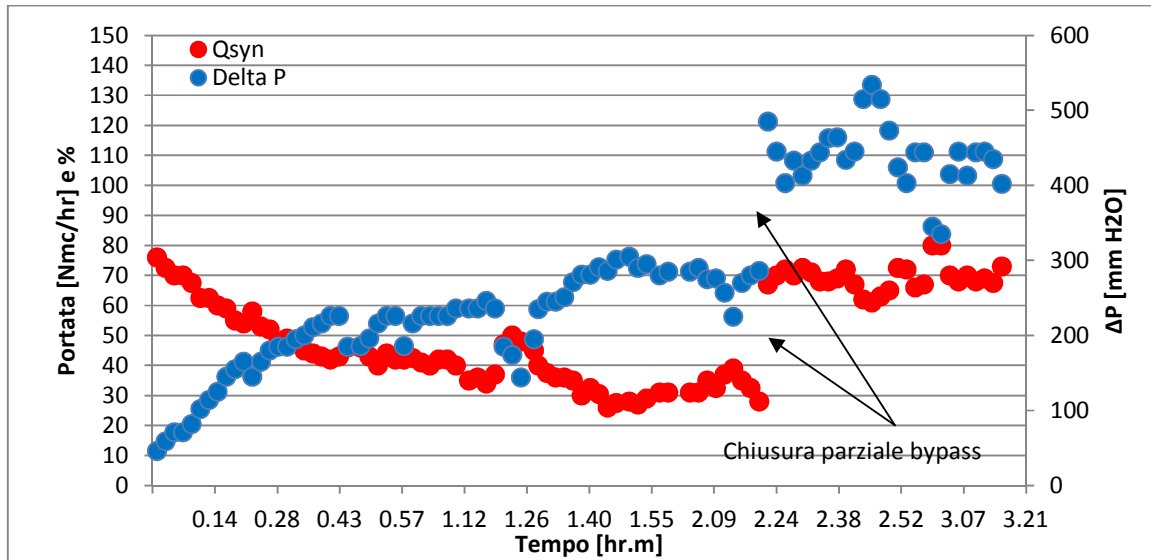


Figura 3.2: Andamenti di ΔP e Q_{syn} in funzione del tempo durante la prima giornata di prova.

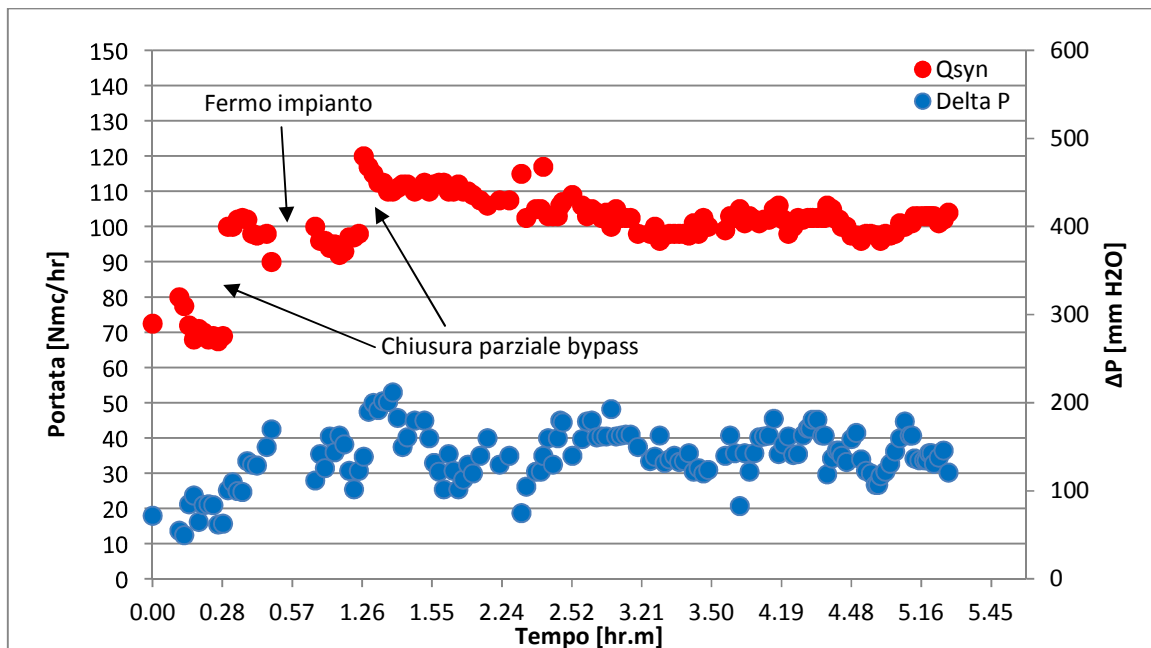


Figura 3.3: Andamenti di ΔP e Q_{syn} in funzione del tempo durante la seconda giornata di prova.

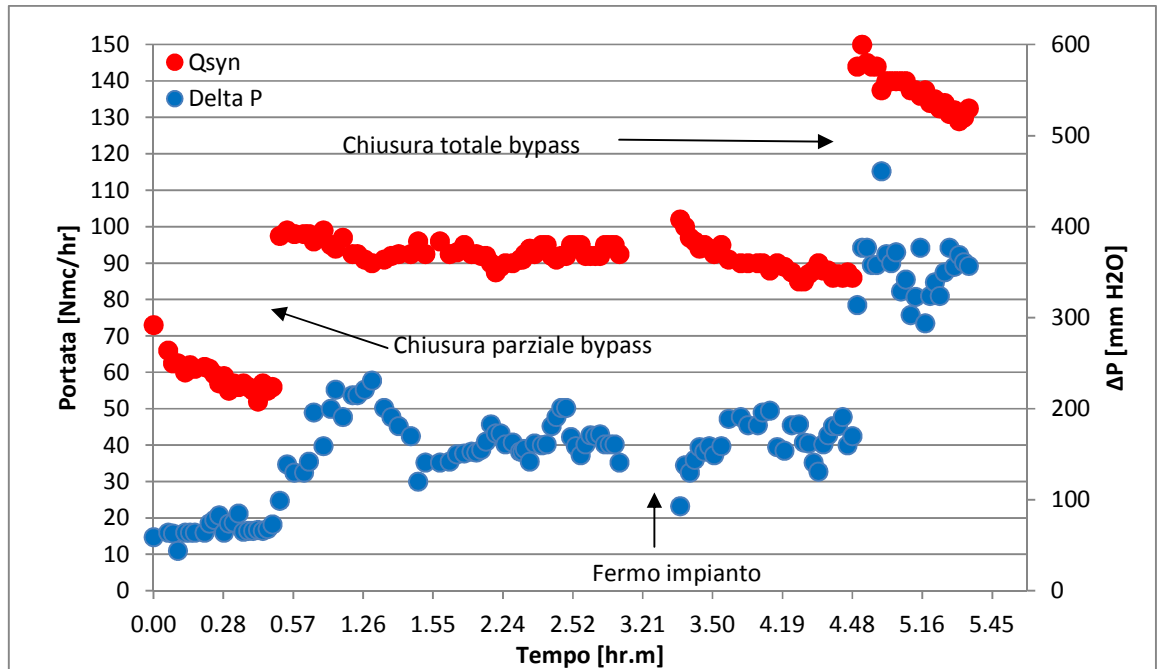


Figura 3.4: Andamenti di ΔP e Q_{syn} in funzione del tempo durante la terza giornata di prova.

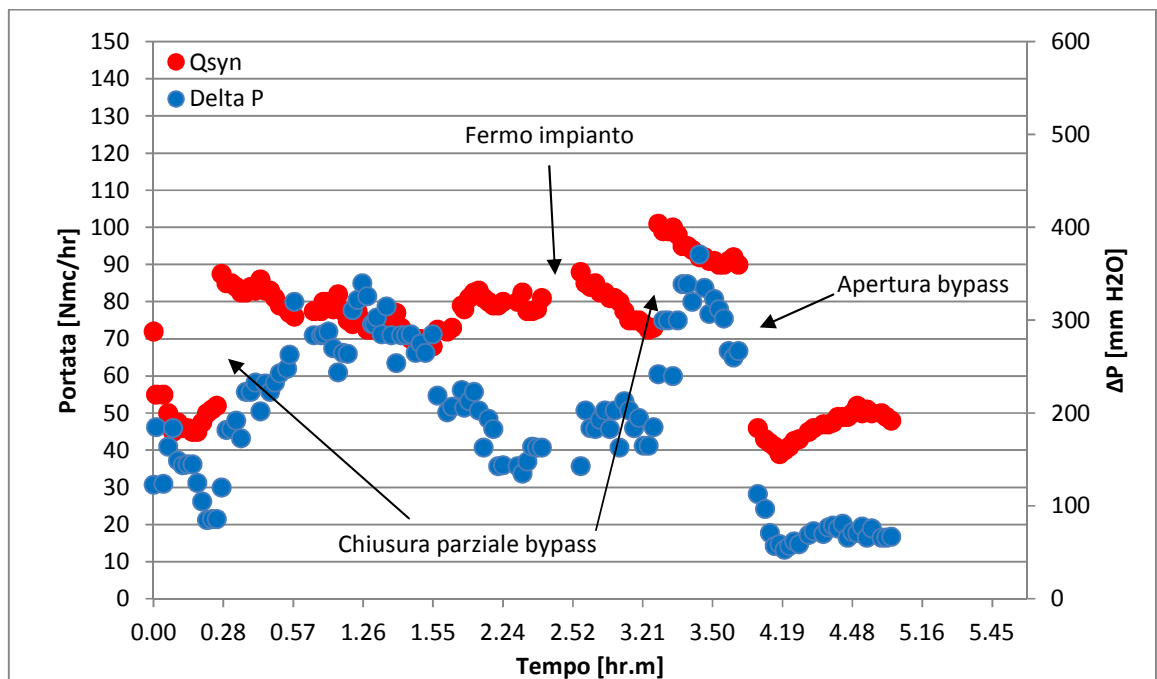


Figura 3.5: Andamenti di ΔP e Q_{syn} in funzione del tempo durante la quarta giornata di prova.

Le zone d'improvviso aumento o diminuzione delle portate coincidono con gli istanti in cui si va ad agire sull'apertura del bypass, mentre le zone di "interruzione" degli andamenti coincidono con i momenti in cui l'impianto ha avuto degli stop.

Durante il giorno 1 (*Figura 3.2*) si nota che le perdite di carico nel reattore e la portata di syngas prodotto hanno un andamento molto speculare, in altre parole nel momento in cui uno dei due parametri aumenta, l'altro diminuisce: questo potrebbe indicare che nel letto, tra i due parametri s'instaura una dipendenza inversa. Per verificare la bontà di tale ipotesi è necessario analizzare anche gli andamenti degli altri parametri attraverso i successivi grafici.

Nei giorni successivi gli andamenti sono molto più difficilmente interpretabili (*Figura 3.3*, *Figura 3.4* e *Figura 3.5*).

In generale su tutti e 4 i giorni si può notare come nel momento in cui si va ad aumentare la potenza di aspirazione della soffiante attraverso la chiusura del bypass, il sistema risponde innalzando sia il valore di portata sia quello delle perdite di carico in accordo con la relazione di dipendenza che dovrebbe esserci tra ΔP , \dot{Q}_{syn} e permeabilità del letto:

$$\dot{Q}_{syn} \sim -k \cdot \Delta P \rightarrow k \sim -\frac{\dot{Q}_{syn}}{\Delta P}$$

In particolare poi si vede come la portata di syngas nel momento della variazione subisce un picco e successivamente si ristabilizza intorno a valori leggermente inferiori. Le perdite di carico invece subiscono un innalzamento meno improvviso e più graduale (in alcuni casi) ma hanno poi un andamento molto più oscillatorio.

3.3.2 Andamento della Q_{syn} in funzione delle ΔP nel letto:

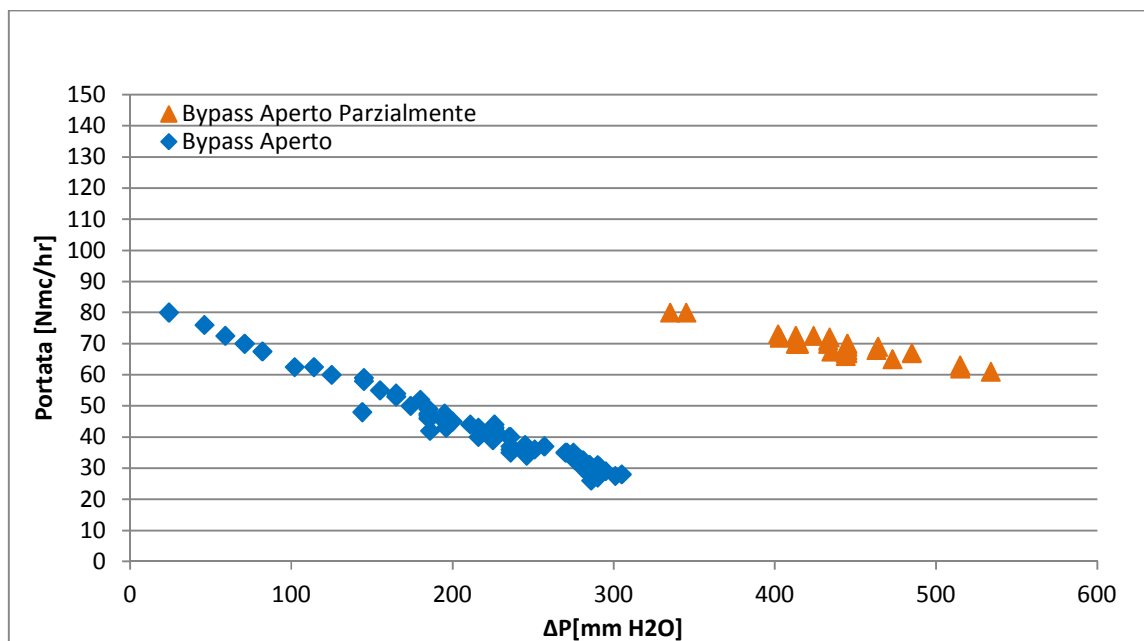


Figura 3.6: Andamenti di Q_{syn} in funzione ΔP durante la prima giornata di prova.

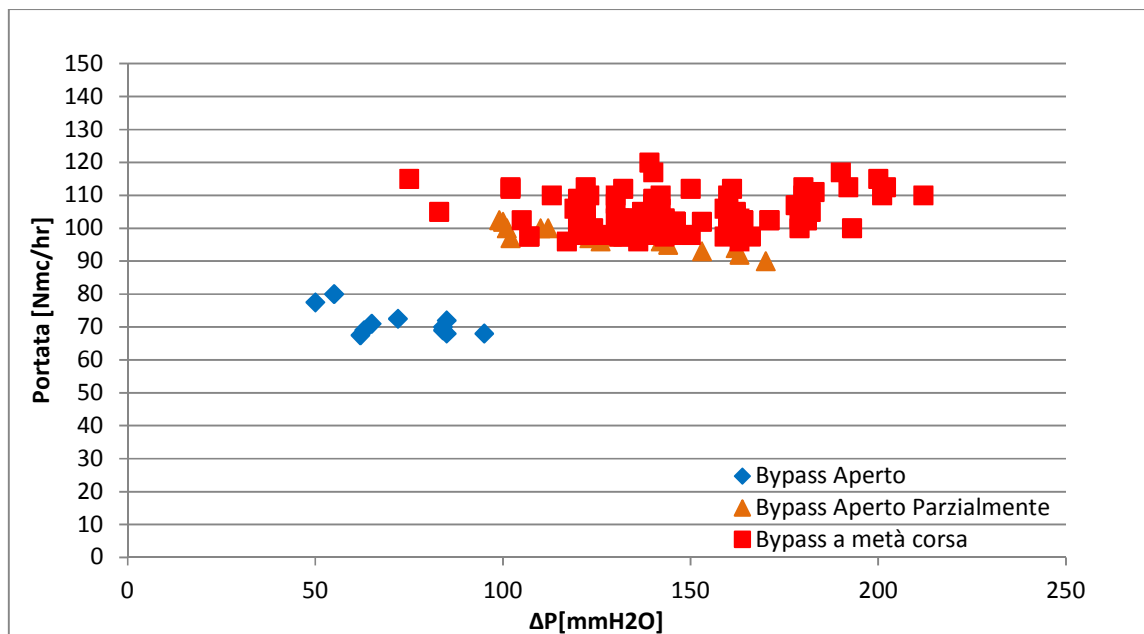


Figura 3.7: Andamenti di Q_{syn} in funzione ΔP durante la seconda giornata di prova.

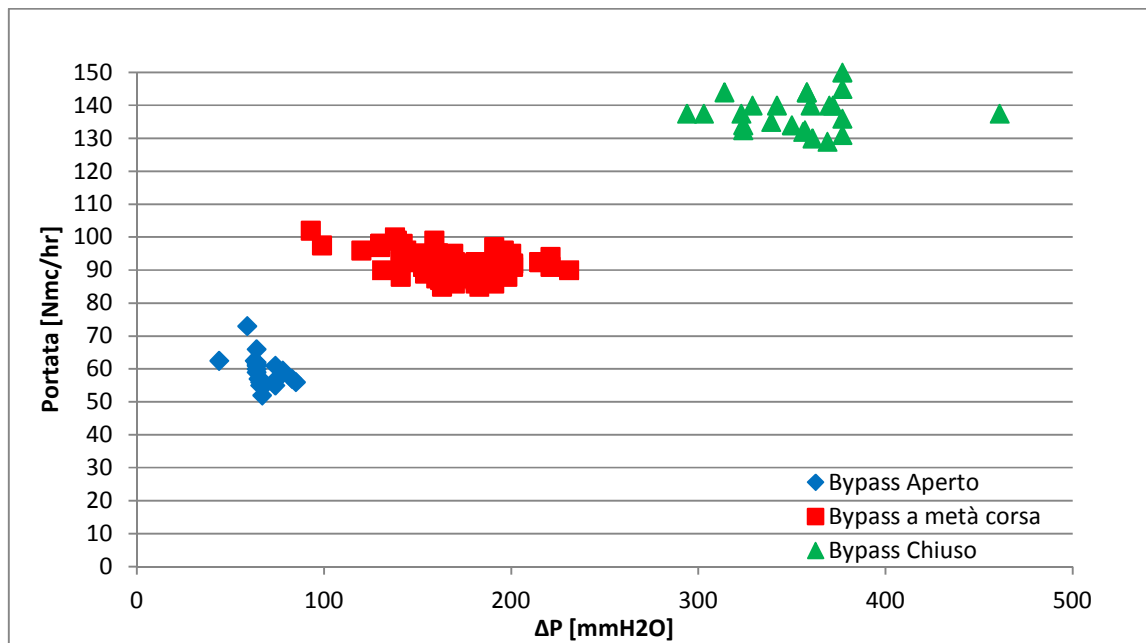


Figura 3.8: Andamenti di Q_{syn} in funzione ΔP durante la terza giornata di prova.

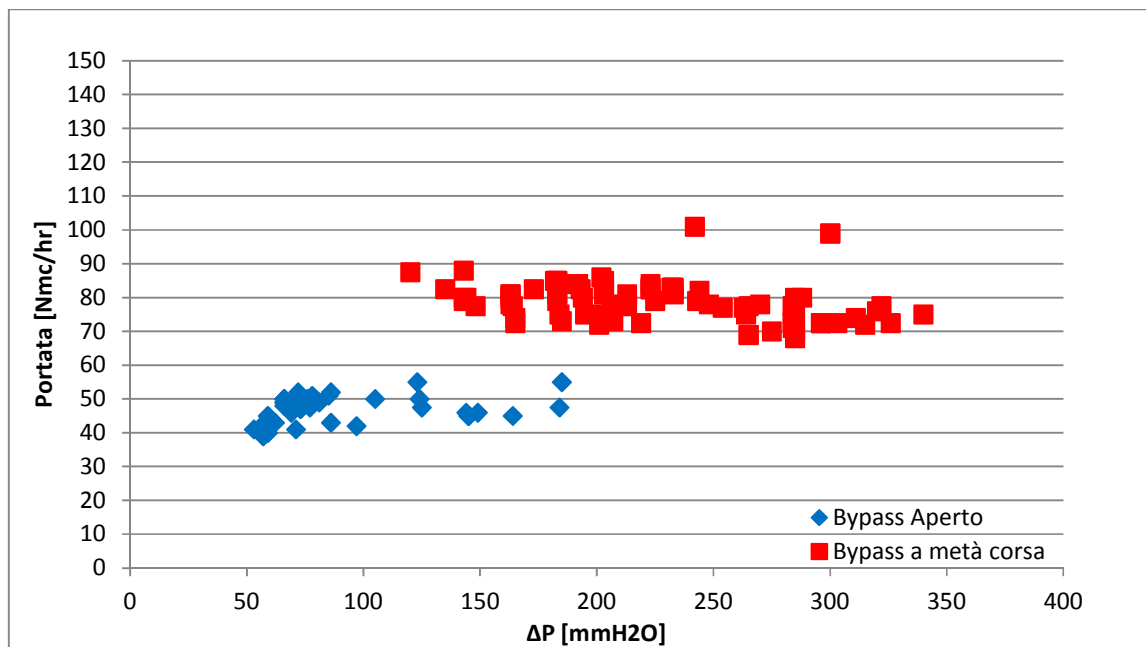


Figura 3.9: Andamenti di Q_{syn} in funzione ΔP durante la quarta giornata di prova.

Il primo aspetto che si nota da questi andamenti (*Figura 3.6, Figura 3.7, Figura 3.8 e Figura 3.9*) è che a parità di apertura del bypass, la portata varia poco al variare delle perdite di carico e quindi, in un qualche modo, l'intervallo che i punti ricoprono è anche un indice della variazione di permeabilità del letto. In altre parole (sempre a causa della relazione di dipendenza tra ΔP , \dot{Q}_{syn} e k), se a fronte di un valore di \dot{Q}_{syn} rimasto praticamente invariato, si registra un più visibile aumento di ΔP è lecito aspettarsi che questo sia dovuto a una diminuzione della permeabilità k che può essere causata da un maggior compattamento del letto all'interno del reattore. A queste considerazioni fanno sicuramente eccezione i dati ottenuti nel giorno 1 in cui invece è possibile notare la relazione inversa e lineare: dalla *Figura 3.6* si nota infatti chiaramente come a un aumento delle perdite di carico corrisponda una diminuzione della portata di syngas prodotto (a parità di regime di aspirazione).

L'altro aspetto che si riesce a notare bene da questi andamenti sono i diversi regimi di funzionamento del reattore: i dati infatti si raggruppano in zone differenti del grafico a seconda della chiusura/apertura del bypass. In particolare per regimi di aspirazione bassa (bypass aperto) i dati si dispongono nella parte bassa a sinistra del grafico, mentre per regimi progressivamente sempre più alti (fino all'estremo del bypass chiuso) tendono a trasferirsi in alto a destra. Questo fatto conferma quanto ipotizzato e osservato anche in precedenza, ovvero che aumentando il regime di aspirazione cresce sia la portata di syngas prodotto, ma anche le perdite di carico e quindi in definitiva ci si aspetta una diminuzione della permeabilità del letto.

Infine confrontando il posizionamento dei punti, è possibile osservare che, a parità di apertura del bypass, durante i quattro giorni di prove si è avuto un sostanziale decremento dei valori di portata e di perdite di carico: se per i primi due giorni questo può esser dovuto al fatto che il reattore non risentiva ancora della presenza di carbone nel

letto, la differenza che si riscontra fra il terzo e il quarto è invece da attribuirsi con molta probabilità all'effetto del malfunzionamento del sistema di condensazione.

3.3.3 Andamenti della portata di syngas prodotto in funzione di X :

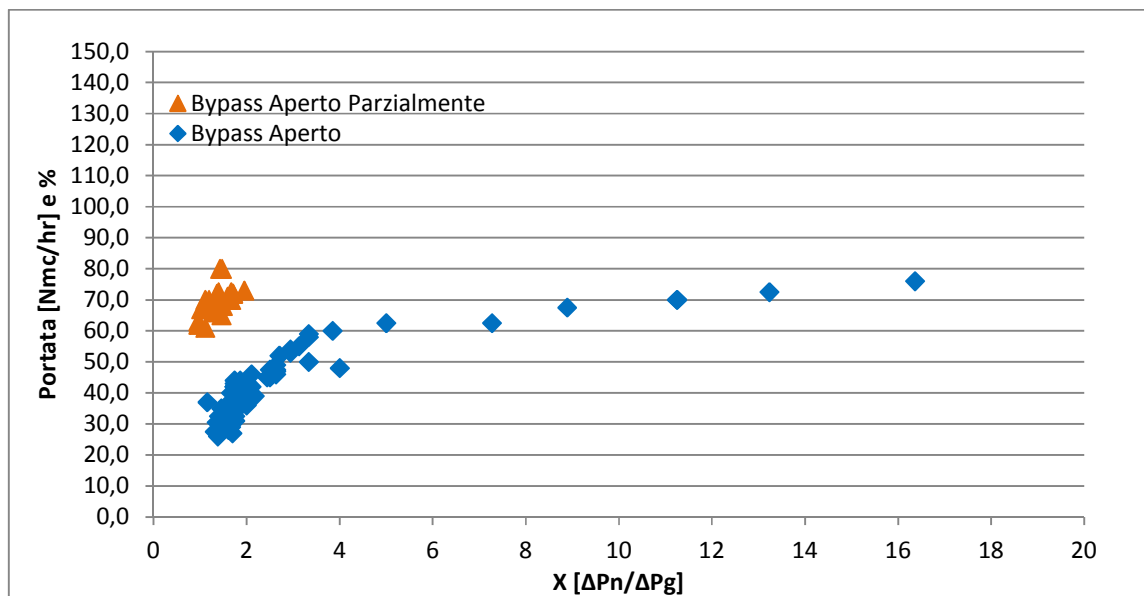


Figura 3.10: Andamenti di Q_{syn} in funzione X durante la prima giornata di prova.

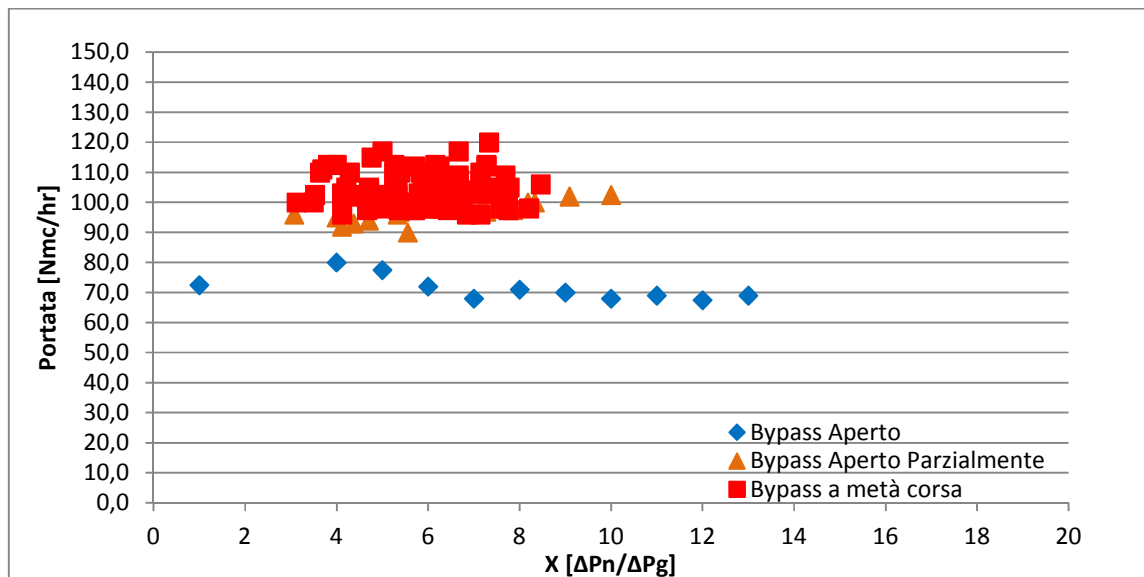


Figura 3.11: Andamenti di Q_{syn} in funzione X durante la seconda giornata di prova.

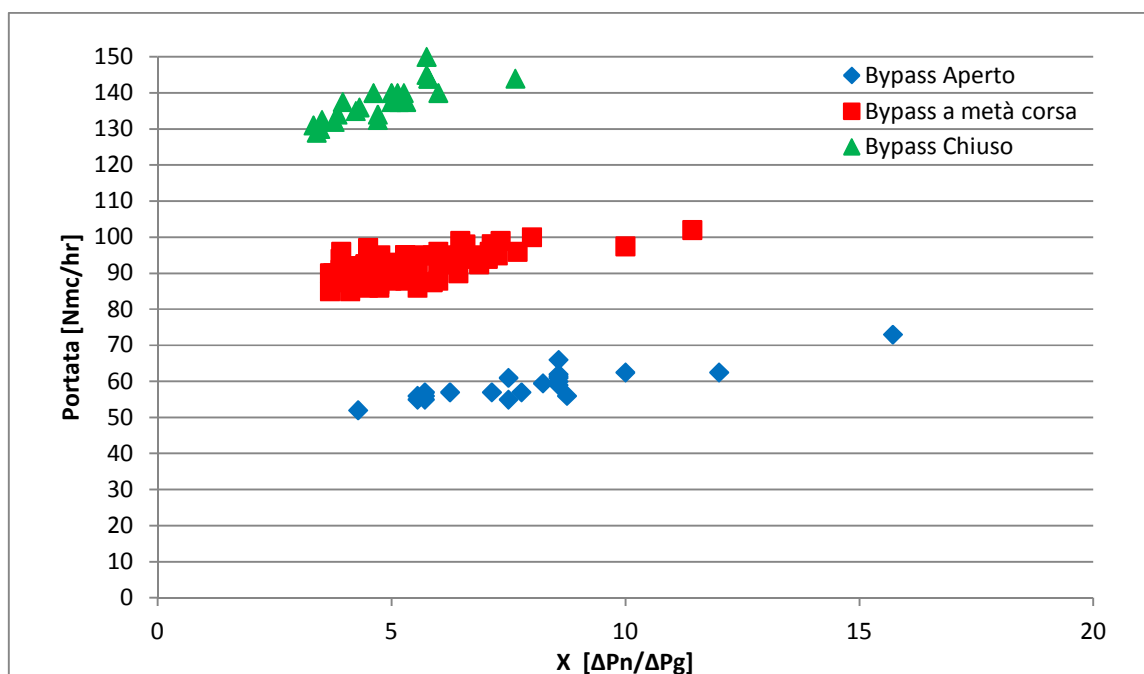


Figura 3.12: Andamenti di Q_{syn} in funzione X durante la terza giornata di prova.

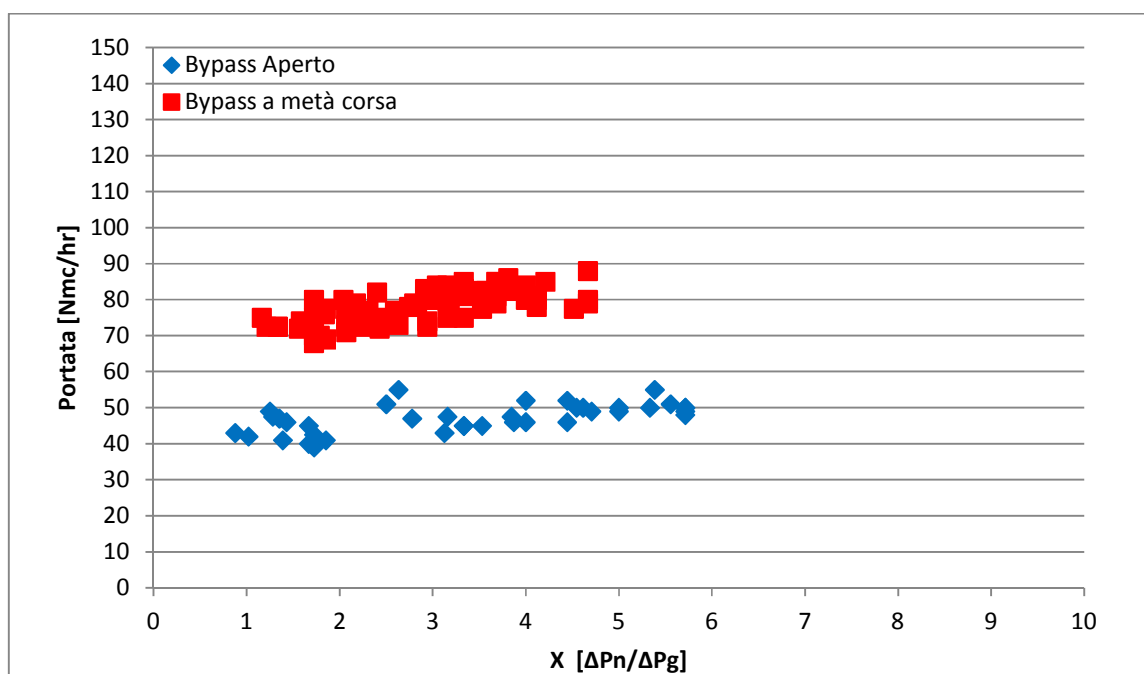


Figura 3.13: Andamenti di Q_{syn} in funzione X durante la quarta giornata di prova.

Anche per questi andamenti (*Figura 3.10, Figura 3.11, Figura 3.12 e Figura 3.13*) è possibile notare bene i diversi regimi di funzionamento del reattore. In questo caso per regimi di aspirazione bassa (bypass aperto) i dati si dispongono nella parte bassa a destra del grafico, mentre per regimi progressivamente sempre più alti (fino all'estremo del bypass chiuso) tendono a trasferirsi in alto a sinistra: questa differenza rispetto agli andamenti precedenti rende conto della relazione inversa che c'è tra il parametro X (definito come rapporto percentuale tra ΔP_n e ΔP_g) e le perdite di carico nel letto. Tenendo infatti presente che le perdite di carico all'ingresso degli ugelli del gassificatore (ΔP_n) sono quasi indipendenti dal regime di aspirazione e assai piccole rispetto alle perdite di carico all'uscita del letto (ΔP_g), si ha che la perdita di carico nel letto ΔP è praticamente uguale a ΔP_g e che il rapporto X è dipendente in maniera inversa da ΔP_g : ecco spiegata quindi anche la relazione inversa che appare evidente tra gli andamenti in funzione di ΔP e quelli di X . Ovvero

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta P = \Delta P_g - \Delta P_n \\ X = \frac{\Delta P_n}{\Delta P_g} \end{array} \right. \text{considerando che } \left\{ \begin{array}{l} \Delta P_n \ll \Delta P_g \\ \Delta P_n \approx \text{costante} \end{array} \right. \text{ si ha che } \left\{ \begin{array}{l} \Delta P \cong \Delta P_g \\ X \cong \frac{c}{\Delta P_g} \end{array} \right. \rightarrow \Delta P \sim \frac{1}{X}$$

L'altro aspetto che viene fuori in modo anche più marcato rispetto ai precedenti andamenti, è quello che riguarda l'effetto del malfunzionamento del condensatore: si nota infatti molto bene come il posizionamento dei punti nel giorno 4, rispetto al 3 sia molto più vicino all'origine degli assi (vale a dire valori bassi sia di X sia delle portate di syngas prodotto).

3.3.4 Riepilogo e confronto del valore dei parametri fluidodinamici determinati su base media giornaliera.

In *Tabella 3.3* vengono confrontati i parametri fluidodinamici medi giornalieri per la campagna di cogassificazione (C) e una precedente in cui si era testato esclusivamente sarmento (S).

Test	Q_{syn} (min – max) [Nm ³ /h]	ΔP (min – max) [mm _{H2O}]	X (min – max) [%]
S_1	94.7 (55-139)	222 (40-370)	6 (1-20)
S_2	108.2 (80-129)	115.4 (80-129)	13.3 (6.8-50)
S_3	90.0 (45-160)	145 (20-287)	7 (2-50)
C_1	49.0 (26-86)	269.6 (24-534)	2.6 (1-46.7)
C_2	99.3 (67.5-120)	138.8 (50-212)	5.9 (3.1-20)
C_3	94.1 (52-150)	179.8 (44-461)	5.6 (3.3-15.7)
C_4	70.6 (39-101)	194.7 (53-371)	3.0 (0.9-7.7)

Tabella 3.3: Parametri operativi medi giornalieri per le due campagne di prove.

Mettendo a confronto tra le due prove, il primo e l'ultimo giorno (S_1 con C_1 e S_3 con C_4) e le giornate intermedie (S_2 con C_2 e C_3) si può vedere come, durante la campagna di prove di solo sarmento, l'impianto abbia operato con regimi di produzione di

syngas più alti rispetto alla prova di cogassificazione. Questo aspetto risulta evidente dai risultati di *Tabella 3.3* che ci mostrano la portata media giornaliera di syngas prodotto (Q_{syn}): la ragione di questi risultati potrebbe essere semplicemente che in un caso l'impianto ha lavorato in regimi di potenza d'aspirazione più alti, per un periodo di tempo più prolungato. Questa ipotesi potrebbe essere confermata dal confronto in *Tabella 3.9* tra i valori delle portate medie di alimentazione al reattore nei giorni S_1, S_2 rispettivamente con C_1 e C_2/C_3 dai quali è evidente che nel caso del solo sarmento si hanno portate di alimentazione più alte. Regimi di aspirazione più alti infatti, dovrebbero causare un maggior consumo di biomassa da parte del reattore e quindi in definitiva anche una portata oraria di alimentazione più alta. L'ipotesi sembra però non essere valida confrontando l'ultimo giorno (S_3 con C_4) dal quale si vede invece che la portata oraria è stata maggiore nel caso della cogassificazione. Per quanto riguarda questa giornata si può quindi ragionevolmente dedurre che la resa in termini di syngas prodotto per unità di biomassa alimentata sia stata effettivamente maggiore nella prova di gassificazione del solo sarmento, anche se resta il dubbio che il problema verificatosi al condensatore possa in qualche modo aver inciso anche su questo aspetto.

Dall'analisi delle perdite di carico (ΔP) in *Tabella 3.3*, invece si può osservare come nel caso della cogassificazione il letto ha su tutte e tre le giornate a confronto dei valori più alti. Mettendo in relazione queste (ΔP) con le portate medie di syngas prodotto (Q_{syn}) e tenendo conto della relazione di dipendenza che dovrebbe esserci tra questi due parametri, si può ipotizzare che il letto costituito da biomassa soltanto, abbia una permeabilità maggiore rispetto a quello costituito anche dal carbone.

$$k \sim - \frac{Q_{syn}}{\Delta P}$$

Essendo infatti che nel caso di sola biomassa si hanno valori maggiori di Q_{syn} a fronte di minori ΔP rilevate, è evidente che k dovrà essere più alta e quindi probabilmente il letto in questo caso potrà considerarsi più "permeabile".

Essendo il carbone un tipo di materiale meno poroso e con una densità apparente sensibilmente più alta rispetto al sarmento si capisce che dall'aggiunta di piccole percentuali di questo materiale al letto di gassificazione è lecito aspettarsi questo risultato (minore permeabilità).

3.4 Analisi della composizione chimica del syngas prodotto

Nei seguenti grafici vengono riportati gli andamenti delle composizioni del syngas prodotto in funzione del tempo e dei principali parametri operativi. Nella prima serie di grafici è riportato anche l'andamento del *Potere Calorifico Inferiore (PCI)* determinato, come descritto in precedenza, sulla base della composizione istantanea del syngas prodotto.

3.4.1 Andamento della composizione in funzione del tempo:

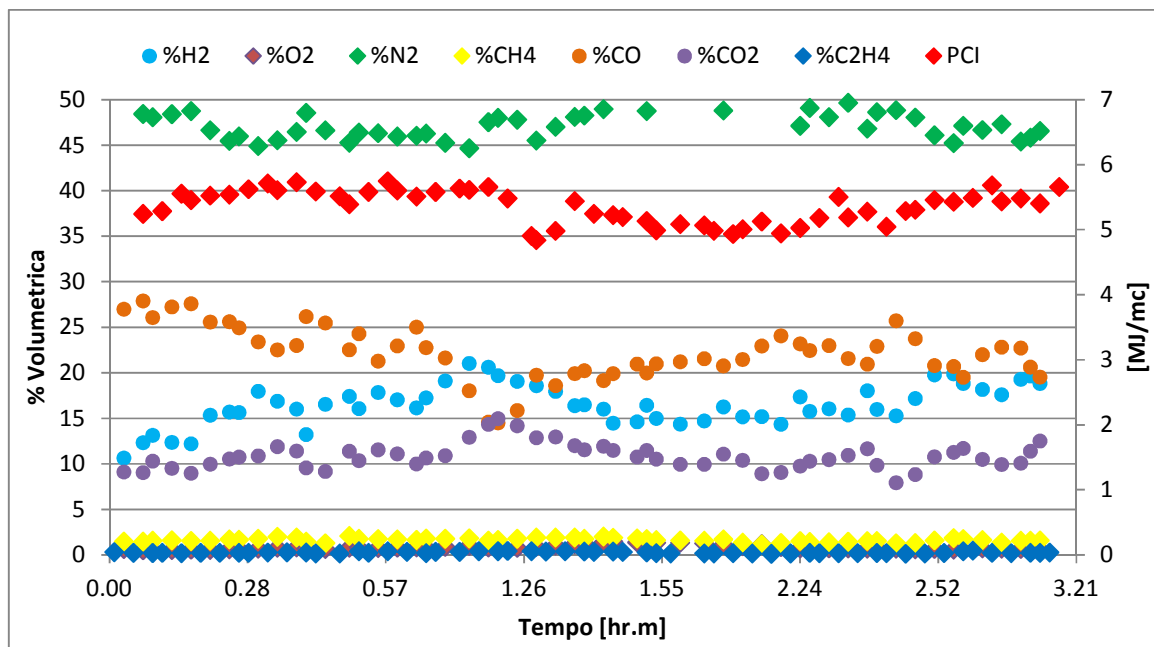


Figura 3.14: Andamenti delle composizioni in funzione del tempo durante la prima giornata di prova.

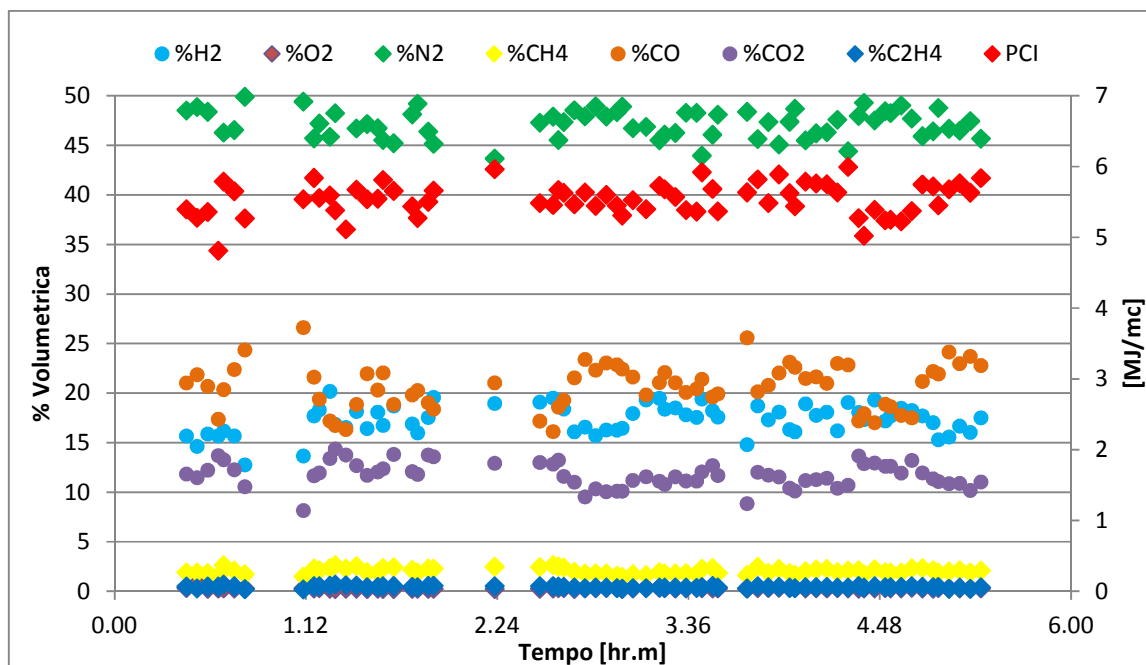


Figura 3.15: Andamenti delle composizioni in funzione del tempo durante la seconda giornata di prova.

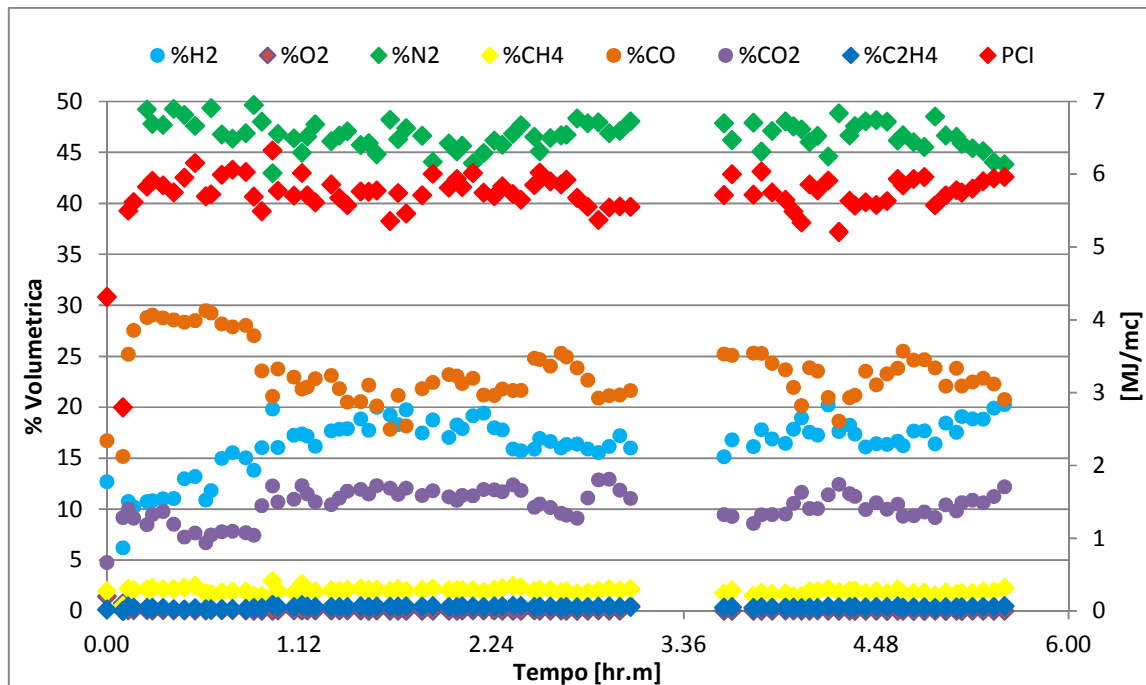


Figura 3.16: Andamenti delle composizioni in funzione del tempo durante la terza giornata di prova.

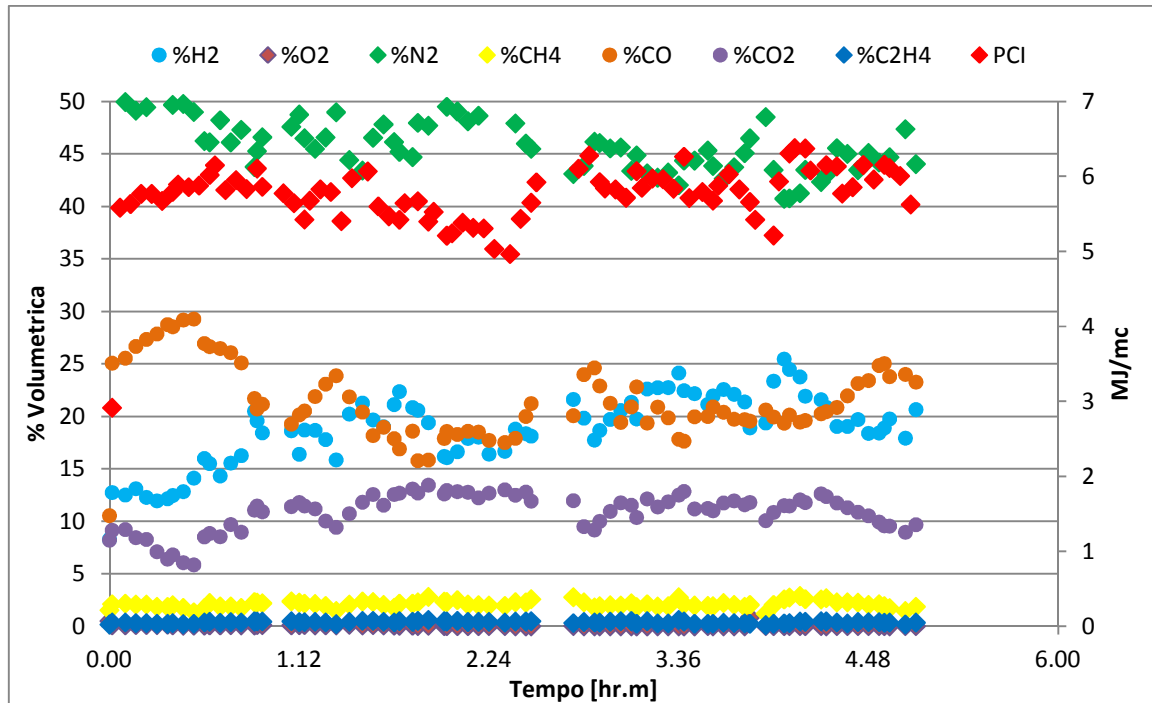


Figura 3.17: Andamenti delle composizioni in funzione del tempo durante la quarta giornata di prova.

Da questi andamenti (*Figura 3.14*, *Figura 3.15*, *Figura 3.16* e *Figura 3.17*) è possibile notare innanzi tutto quali sono le specie principali di cui il syngas è più ricco: essendo l'aria il veicolo gassificante, la specie maggiormente presente nel syngas è ovviamente l'azoto, che comunque si presenta con una frazione volumetrica sensibilmente ridotta (meno del 50%). Le altre quattro specie che caratterizzano il syngas e che costituiscono i prodotti tipici della gassificazione sono l'idrogeno, il monossido di carbonio, l'anidride carbonica e il metano. Infine è stata rilevata anche la presenza di etilene e ossigeno anche se in percentuali molto basse. Facendo un'analisi generica per tutte e quattro le giornate, si nota come l'idrogeno varia tra il 15 – 20%, l'anidride carbonica intorno al 10%, il monossido di carbonio intorno al 20 – 25%, il metano al di sotto del 5%, e infine, l'etilene e l'ossigeno intorno a frazioni inferiori all'1%.

Concentrandoci sulle singole specie è possibile poi notare per alcune di esse un andamento speculare. In particolare si nota bene tra CO e CO₂ e un po' meno chiaramente anche tra CO e H₂. Questo fatto è stato oggetto di un ulteriore studio approfondito che sarà illustrato nel successivo capitolo di tesi. Infine una specularità si osserva anche tra l'andamento del Potere Calorifico Inferiore (*PCI*) e della frazione volumetrica di N₂. Quest'aspetto risulta essere di facile interpretazione se si pensa al fatto che l'azoto è un composto inerte (e quindi non da contributi energetici) e che il syngas ne è composto per quasi metà della sua portata volumetrica.

3.4.2 Andamento della composizione in funzione di ΔP :

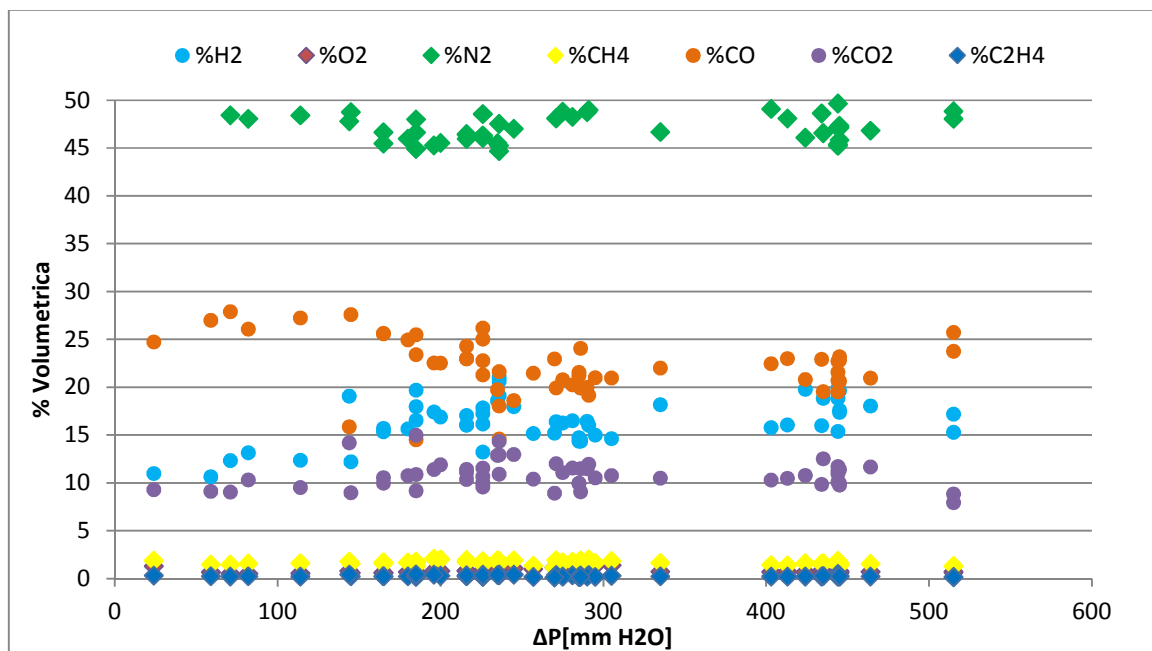


Figura 3.18: Andamenti delle composizioni in funzione di ΔP durante la prima giornata di prova.

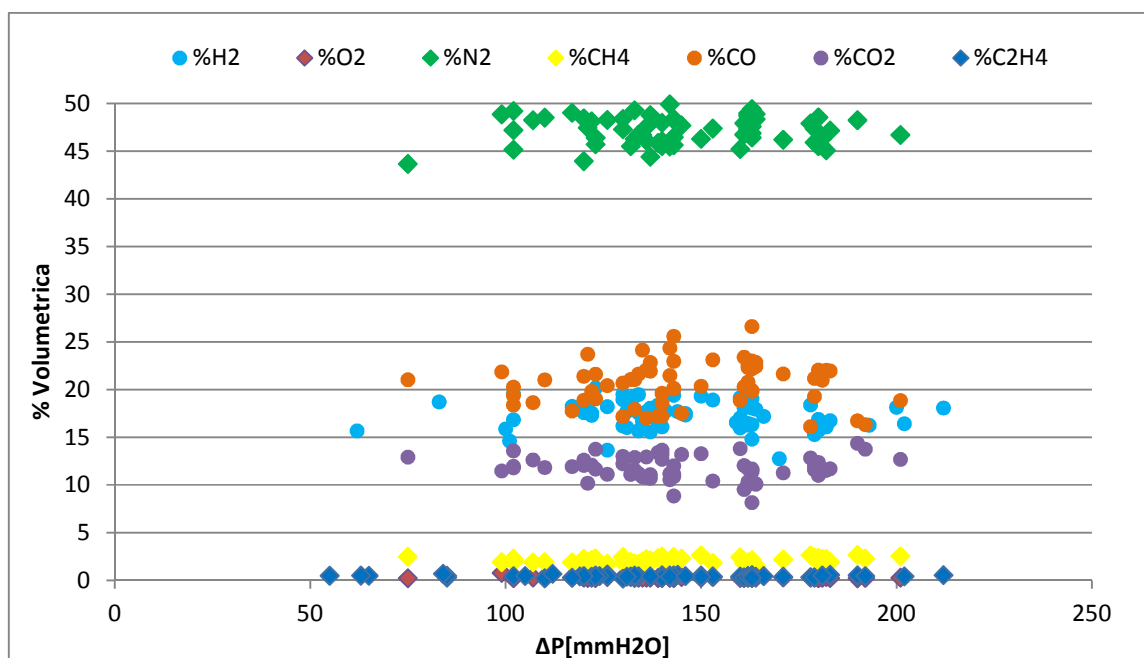


Figura 3.19: Andamenti delle composizioni in funzione di ΔP durante la seconda giornata di prova.

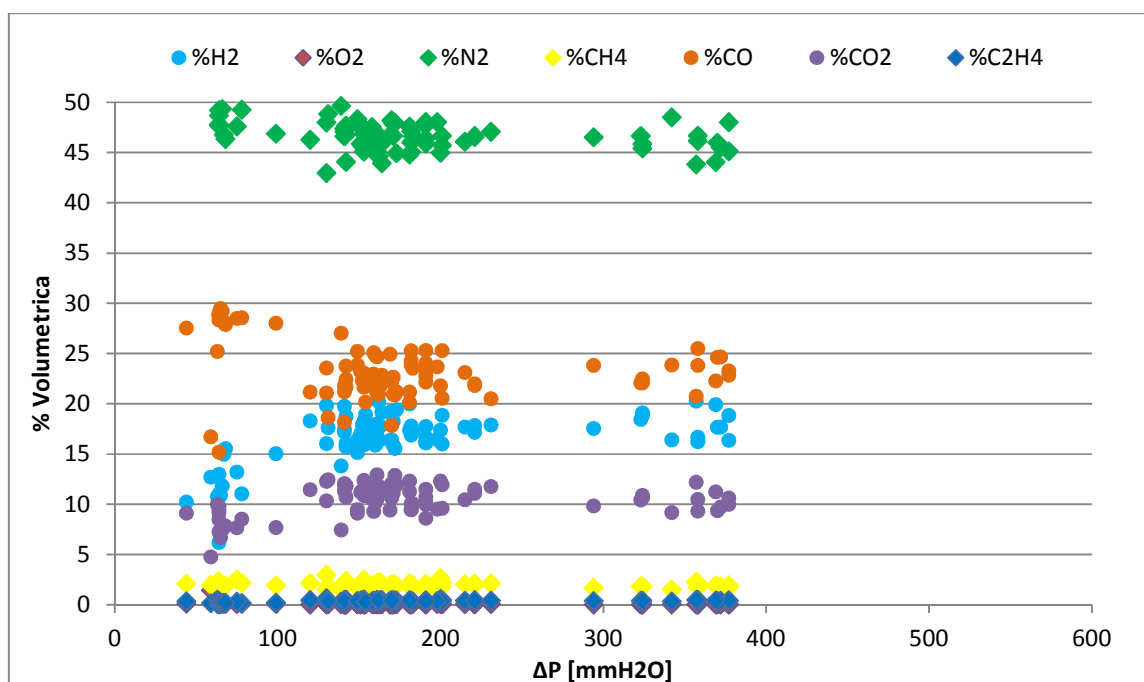


Figura 3.20: Andamenti delle composizioni in funzione di ΔP durante la terza giornata di prova.

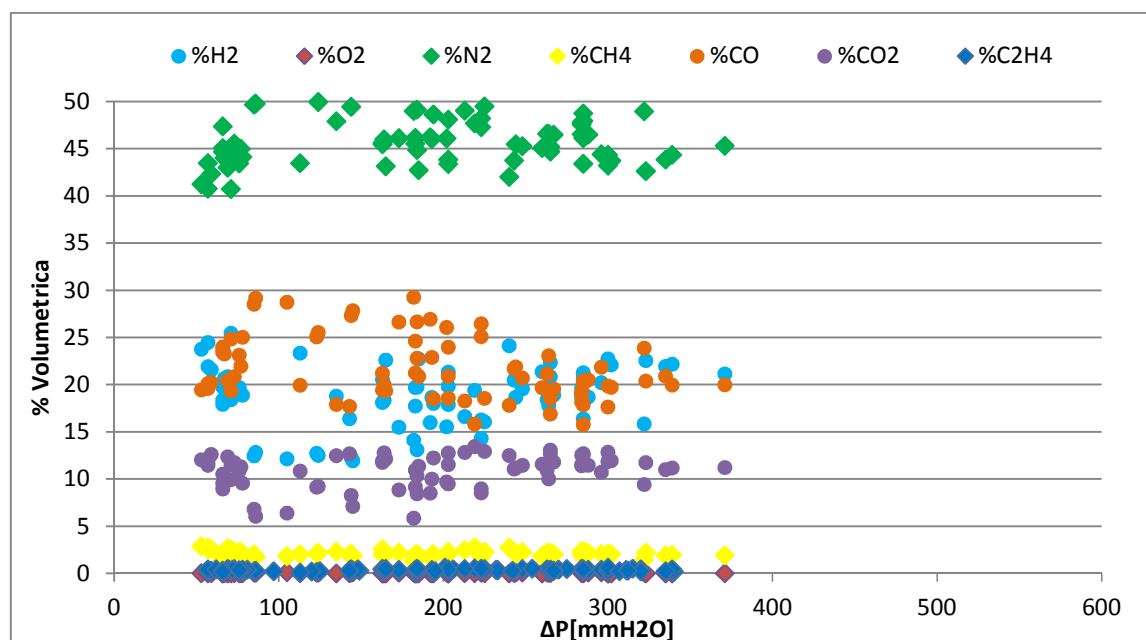


Figura 3.21: Andamenti delle composizioni in funzione di ΔP durante la quarta giornata di prova.

Da questa serie di andamenti in funzione di ΔP (Figura 3.18, Figura 3.19, Figura 3.20 e Figura 3.21) si vede che non c'è una dipendenza chiara delle specie dalle perdite di carico.

3.4.3 Composizione chimica e potere calorifico del syngas prodotto determinati su base media giornaliera:

Test	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	LHV [MJ/Nm ³]
S_1	21.74	17.06	13.02	2.55	45.07	0.02	0.06	0.42	0.06	5.82
S_2	22.28	16.76	11.87	1.85	46.69	0.2	0.04	0.28	0.03	5.50
S_3	20.05	18.06	13.71	2.55	45.04	0.00	0.04	0.50	0.05	5.75
C_1	21.10	17.15	11.08	1.64	47.81	0.91	0.01	0.28	0.04	5.29
C_2	20.67	17.56	11.70	2.07	47.17	0.31	0.03	0.45	0.04	5.55
C_3	22.50	17.56	10.93	2.00	46.45	0.06	0.04	0.43	0.04	5.75
C_4	20.43	19.88	11.48	2.15	45.52	0.08	0.03	0.40	0.04	5.77

Tabella 3.4: Composizioni medie giornaliere del syngas prodotto per le due campagne di prove.

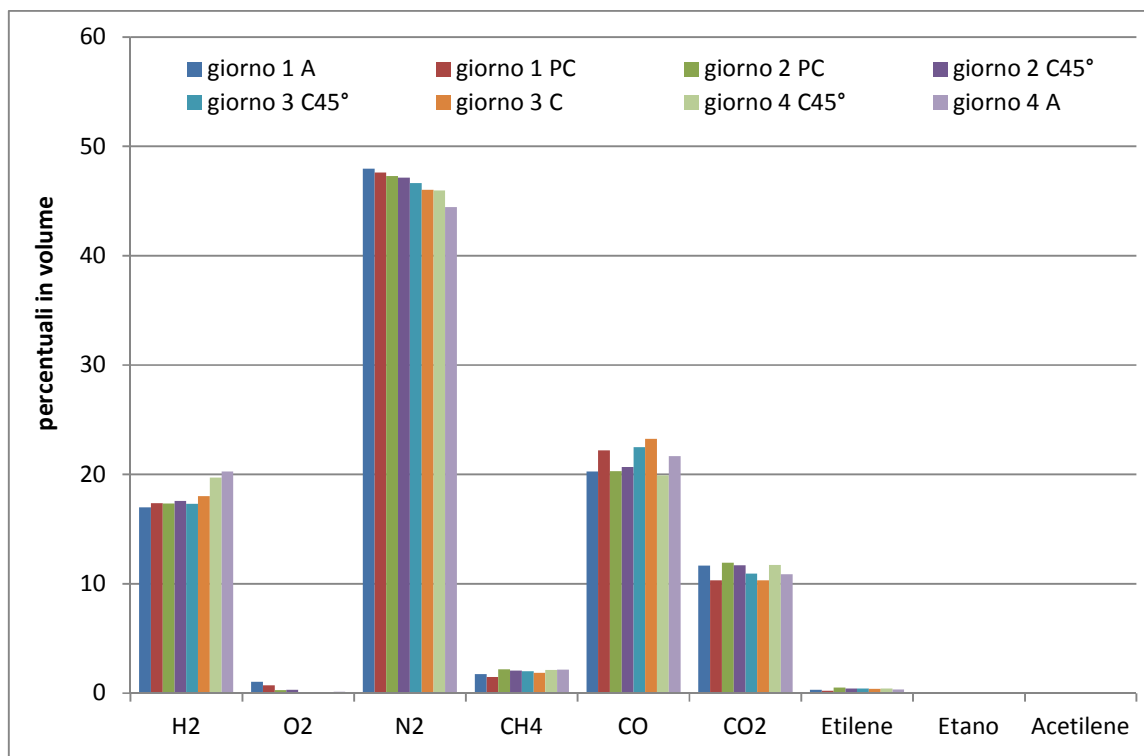


Figura 3.22: Andamento delle composizioni suddiviso per giorno e “fase” di funzionamento dell’impianto.

Gli istogrammi di *Figura 3.22* mostrano l’andamento delle composizioni suddiviso per giorno e fase di funzionamento dell’impianto: si nota come, indipendentemente dalla posizione del bypass, nel corso dei giorni la % di H_2 sia in costante aumento e al contrario quella di N_2 in costante diminuzione. Per quanto riguarda la CO e la CO_2 invece, si nota, anche in questo caso, un andamento opposto che per i primi tre giorni sembra essere dipendente dalla posizione del bypass, mentre nel quarto va in controtendenza a quanto osservato fino a quel momento. Una spiegazione del costante aumento/diminuzione da parte dell’ H_2/N_2 e dell’inversione di tendenza per quanto riguarda gli andamenti di CO/ CO_2 potrebbe risiedere nel fatto che con il passare dei giorni la temperatura del letto di gassificazione si stabilizza su valori più alti e la quantità di carbone presente diventa più omogenea e ben distribuita, migliorando in questo modo le condizioni di cogassificazione.

Dal confronto delle composizioni medie e del *Potere Calorifico Inferiore* del syngas prodotto si nota invece una sostanziale somiglianza tra le due campagne di prove: a parte durante il primo giorno in cui la S_1 ha prodotto un syngas leggermente più ricco “energeticamente” (dovuto essenzialmente alla maggior presenza di azoto nella C_1), l’andamento delle specie è grosso modo analogo. Questo risultato suggerisce che l’aggiunta di carbone al letto possa non aver prodotto dei sensibili miglioramenti in termini di qualità del syngas. In particolare, impostando una semplice equivalenza lineare tra i *PCI* delle alimentazioni e dei syngas prodotti nelle due diverse campagne, ci saremmo aspettati che nel caso della cogassificazione il valore del Potere Calorifico del Syngas prodotto fosse leggermente superiore ovvero:

$$\frac{(PCI_{syngas})_{COGAS}}{(PCI_{syngas})_{SARM}} = \frac{(PCI_{feed})_{COGAS}}{(PCI_{feed})_{SARM}}$$

con

$$\left\{ \begin{array}{l} (PCI_{syngas})_{SARM} \cong 5.5 \frac{MJ}{Nm^3} \\ (PCI_{feed})_{SARM} = 18.1 \frac{MJ}{Nm^3} \\ (PCI_{feed})_{COGAS} = 0.85 \cdot PCI_{sarm} + 0.15 \cdot PCI_{carb} = 20.26 \frac{MJ}{Nm^3} \end{array} \right.$$

$$(PCI_{syngas})_{COGAS} \cong \frac{20.26 \cdot 5.5}{18.1} \cong 6,15 \left[\frac{MJ}{Nm^3} \right]$$

Dalla *Tabella 3.4* si può notare come, per tutta la campagna di prove non si arriva mai a questo risultato ipotizzato. D’altro canto va detto però che durante i giorni, i valori medi del potere calorifico incrementano e questo ci induce a pensare che forse andando avanti ulteriormente un qualche effetto dell’aggiunta del carbone si sarebbe potuto registrare.

3.5 Bilanci globali

I bilanci globali (materiale ed energetico) sul processo sono una valutazione molto importante da eseguire a campagna di prove terminata per effettuare una stima di affidabilità dei risultati sperimentali ottenuti e per avere ulteriori informazioni sull'andamento del processo. La *chiusura del bilancio* è la quantificazione di quest'accuratezza e consiste nel calcolo del quoziente tra quantità in uscita e in ingresso al processo:

$$Chiusura\ del\ bilancio = \frac{output\ rilevati}{input\ introdotti} \cdot 100$$

In *Figura 3.23*, *Figura 3.24*, *Figura 3.25* e *Figura 3.26* sono riportati gli andamenti delle quantità di biomassa e carbone alimentate nel tempo per le quattro giornate di prove.

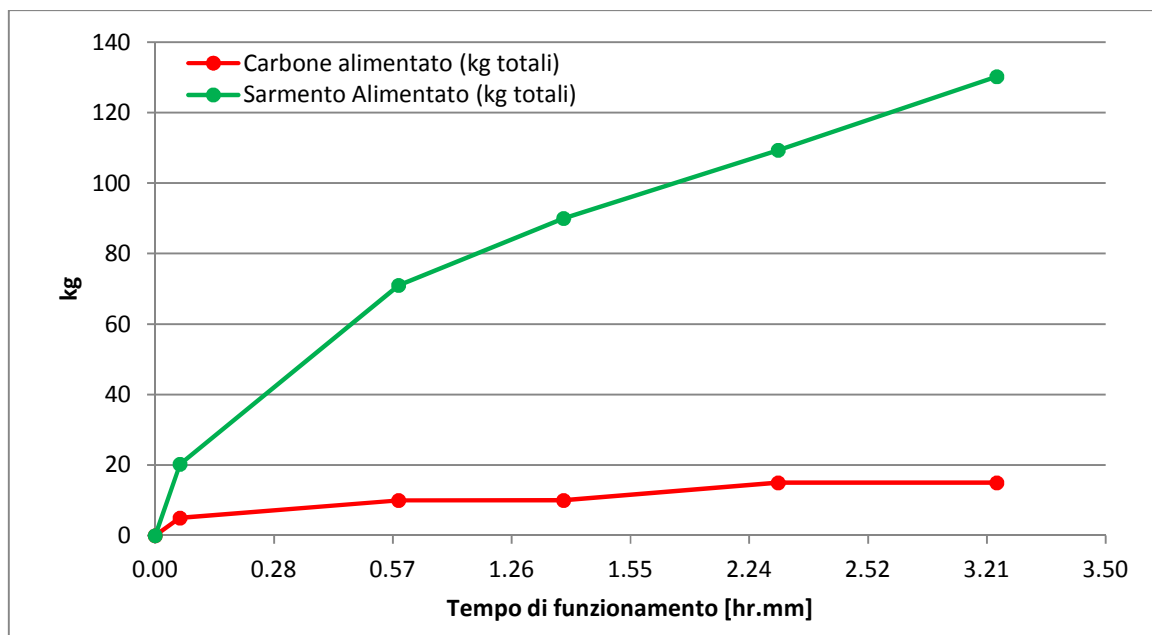


Figura 3.23: Quantità di biomassa e sarmento introdotte nel reattore durante la prima giornata di prova.

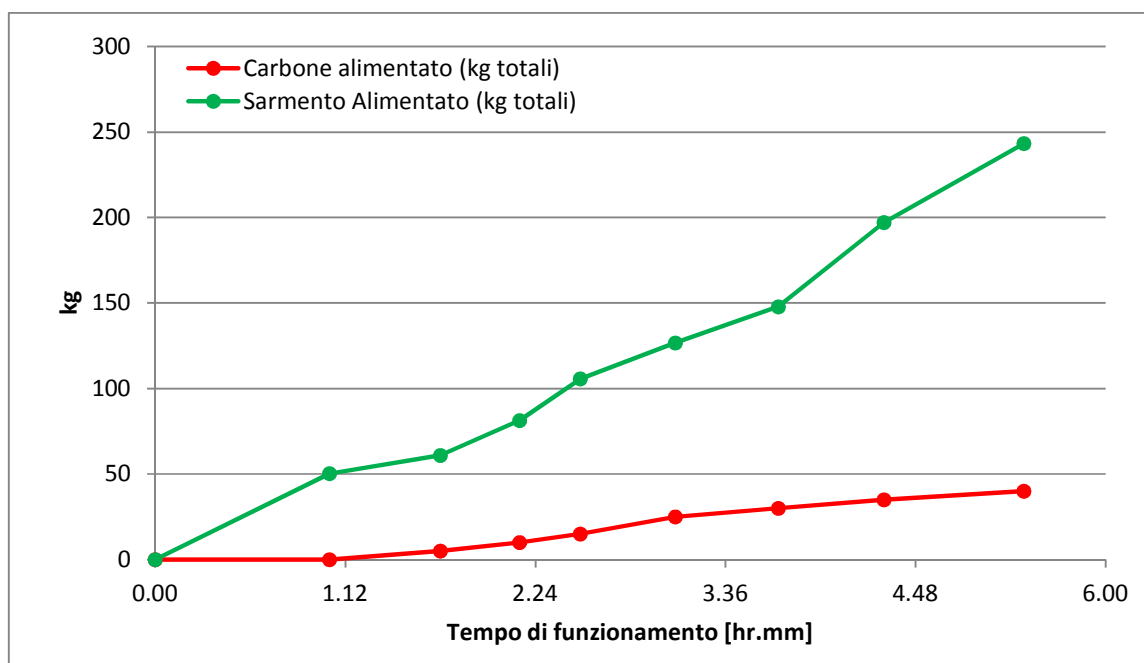


Figura 3.24: Quantità di biomassa e sarmento introdotte nel reattore durante la seconda giornata di prova.

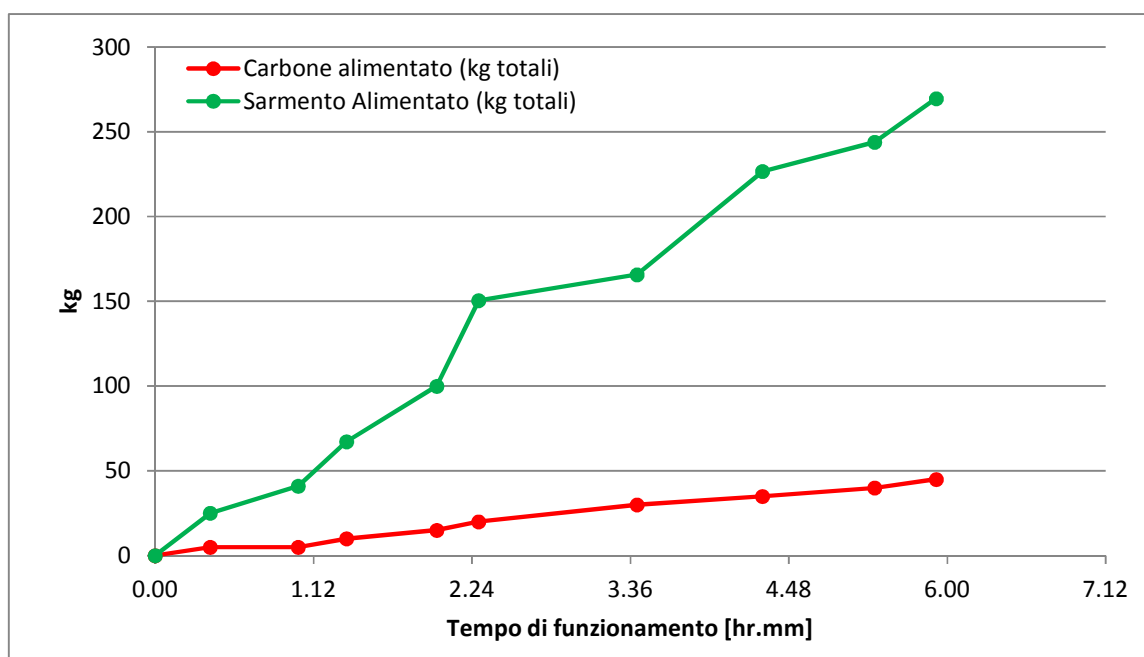


Figura 3.25: Quantità di biomassa e sarmento introdotte nel reattore durante la terza giornata di prova.

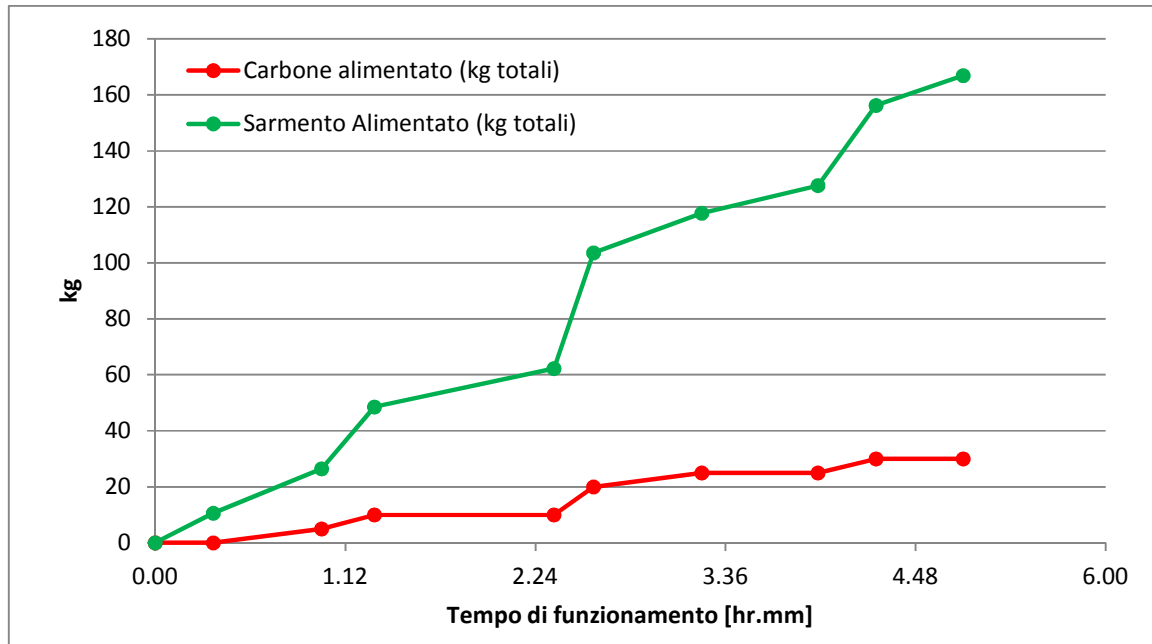


Figura 3.26: Quantità di biomassa e sarmento introdotte nel reattore durante la quarta giornata di prova.

3.5.1 Bilancio materiale:

Il bilancio materiale sul reattore è stato effettuato tenendo conto delle quantità giornaliere di sarmento e carbone alimentate, di aria aspirata, di syngas, carbonella, composti condensabili e tar prodotti.

$$m_{\text{sarmento}} + m_{\text{carbone}} + m_{\text{aria}} = m_{\text{syn}} + m_{\text{carbonella}} + m_{\text{condensabili}}$$

La quantità di sarmento e carbone alimentato e la quantità di carbonella prodotta sono state misurate direttamente in campo durante e a fine prova.

La quantità totale di syngas prodotto è stata determinata mediando nel tempo il quoziente tra i valori di portata di syngas rilevati dall'asametro e il peso molecolare determinato sulla base della composizione nell'istante preso in considerazione. Ovvero:

$$\begin{cases} m_{syn} = \sum_{i=1}^n [(Q_{syn})_i \cdot (PM_{syn})_i] \cdot (\Delta t)_i \\ PM_{syn} = \sum X_z \cdot PM_z \end{cases}$$

dove per X_z s'intendono le frazioni molari delle specie che compongono il syngas e per n tutti gli istanti di tempo.

L'aria aspirata è stata determinata nella stessa maniera sulla base dei dati di portata e composizione di syngas rilevati (vedi in precedenza) ovvero:

$$\begin{cases} m_{air} = \sum_{i=1}^n [(Q_{air})_i \cdot (PM_{air})_i] \cdot (\Delta t)_i \\ (Q_{air})_i = \left(\frac{Q_{syn} \cdot (\%N_2)_{syn}}{(\%N_2)_{air}} \right)_i \end{cases}$$

Il termine $m_{condensabili}$ è stato determinato in base alla frazione acquosa condensabile (sostanze condensabili, residui catramosi) contenuta nel syngas (Y_{cond}) rilevata dal sistema di campionamento tar.

$$\begin{cases} m_{condensabili} = Q_{syn} [Nm^3] \cdot Y_{cond} \left[\frac{g}{Nm^3} \right] \\ Y_{cond} = 100 \frac{g}{Nm^3 \text{ syngas}} \end{cases}$$

Va specificato che nel bilancio sono stati trascurati il particolato raccolto nel ciclone e le polveri trattenute dai filtri, mentre per quanto riguarda le carbonelle è stata considerata solo quella parte raccolta dalla coclea a immersione. In *Tabella 3.5* sono riportati i risultati della *Chiusura del bilancio* per i quattro giorni di prova.

Giorno di prova	Chiusura del Bilancio materiale
1	75 %
2	83 %
3	86 %
4	93 %
Globale sull'intera campagna	86 %

Tabella 3.5: Chiusure dei bilanci per i vari giorni.

La bassa accuratezza del bilancio di massa dei primi due giorni e l'incremento che si registra in quelli successivi con molta probabilità, stanno ad indicare quanto ipotizzato in precedenza, ovvero che per "ripulire il letto" e quindi passare completamente da un tipo di alimentazione all'altro, è necessario un periodo transitorio (che sembra essere di due giorni) nel quale la nuova biomassa si accumula nel sistema: il carbone una volta introdotto ha avuto bisogno di un periodo di tempo necessario a formare il letto, ad arrivare (sotto forma di carbonella) nella vasca di rimozione delle ceneri e infine a essere raccolto dalla coclea. I risultati delle analisi (*Tabella 3.6* e *Tabella 3.7*) delle carbonelle sembrano confermare questa previsione in quanto nei giorni 3 e 4 si nota un sensibile aumento di carbonella derivante da carbone. È per questo motivo che è più rigoroso considerare un bilancio di massa globale, o comunque i risultati relativi agli ultimi due giorni.

Parametri rilevati	Giorno 1	Giorno 2	Giorno 3	Giorno 4
Caricamento totale [kg]	145	294	315	197
Caricamento sarmento [kg]	130	254	270	167
Caricamento carbone [kg]	15	40	45	30
Carbonella secca [kg]	0.6	1.6	5.2	9.4
Kg Char/kg load [%]	0.41	0.54	1.65	4.77
Kg Char/kg coal [%]	4	4	11.55	31.33
% Carbonella da carbone	32.7	32.7	40	86

Tabella 3.6: Quantità di carbonelle rilevate.

Parametri		Carbonelle			Carbone
		Giorno 1 e 2	Giorno 3	Giorno 4	antracitico
Umidità [%]		45.4	44.2	25.7	1.4
Analisi immediata	VM [% dry]	11.18	6.55	5.31	5.58
	FC [% dry]	78.01	85.66	85.19	91.11
	ASH [% dry]	10.81	7.79	9.5	3.31
Analisi elementare	N [% daf]	1.04	0.86	0.88	1.20
	C [% daf]	91.09	90.50	93.91	91.75
	H [% daf]	1.33	1.61	0.88	3.45
	O [% daf]	6.54	7.03	4.33	3.59
Potere calorifico (HHV – LHV) [MJ/kg]		28.16	29.66	29.28	32.5

Tabella 3.7: Umidità, PCI, analisi elementare e immediata su carbonelle.

3.5.2 Bilancio energetico:

Il bilancio di energia è stato effettuato sul reattore e risentirà ovviamente della non chiusura del bilancio di massa, per questo motivo è stato quindi eseguito soltanto sull'intera campagna e non giorno per giorno. Il bilancio è stato impostato nella seguente maniera:

$$E_{feed} = E_{carbonella} + E_{H_2O} + E_{syn}$$

Dove i vari termini sono stati determinati nel modo seguente:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{feed} = m_{sarmiento} \cdot LHV_{sarmiento} + m_{carbone} \cdot LHV_{carbone} \\ E_{carbonella} = m_{carbonella} \cdot LHV_{carbonella} + m_{carbonella} \cdot C_{p_{carbonella}} \cdot (T_s - T_o) \\ E_{H_2O} = m_{H_2O} \cdot \left(C_{p_{H_2O}} \cdot (100 - T_o) + \lambda_{H_2O}(100^\circ C) + \widetilde{C}_{p_{vap}} \cdot (T_i - 100) \right) \\ E_{syn} = m_{syn} \cdot LHV_{syn} + m_{syn} \cdot C_{p_{syn}} \cdot (T_i - T_o) \end{array} \right.$$

Dove:

- T_0 = temperatura ambiente esterno (20°C)
- T_s = temperatura di uscita della carbonella dal fondo reattore (500°C)
- T_i = temperatura di uscita del syngas dal reattore (300°C)
- $\lambda_{H_2O}(100^\circ C)$ = calore latente di evaporazione dell'acqua a 100 °C

Il calore specifico (C_p) del syngas è stato valutato sulla base della composizione media di tutta la prova, mentre per la carbonella si è utilizzato un valore riferito alla grafite. In *Tabella 3.8* sono riportati i risultati della chiusura di bilancio:

Input [MJ]	16569 MJ
Output [MJ]	9581 MJ
Chiusura [%]	58%

Tabella 3.8: Risultati bilancio energetico.

La chiusura risulta essere bassa, ma questo considerando le basse chiusure del bilancio di massa non stupisce.

3.6 Indici globali di prestazione e considerazioni conclusive

Di seguito sono riportati e confrontati gli indici globali di prestazione del processo calcolati come media giornaliera, per la prova di cogassificazione (C_1, C_2, C_3 e C_4) e per una precedente campagna in cui era stato alimentato al reattore esclusivamente sarmento (S_1, S_2 e S_3).

Test	Q_{syn} [Nm ³ /h]	Feed [kg/h]	Frac. Coal [% wet]	ER [-]	PS – PS _{dry} [Nm ³ /kg]	CGE [-]
S_1	94.8	65.4	0	0.249	1.56 – 1.89	57.4
S_2	115.0	60.0	0	0.294	1.91 – 2.32	74.5
S_3	74.4	36.7	0	0.313	2.03 – 2.46	78.2
C_1	49.0	42.7	10.3	0.166 (0.209)	1.158 – 1.355 (1.292) – (1.538)	35.8 (45.0)
C_2	99.3	51.7	13.6	0.191 (0.258)	1.400 – 1.626 (1.618) – (1.926)	43.8 (59.1)
C_3	94.1	53.2	14.3	0.198 (0.271)	1.475 – 1.711 (1.719) – (2.046)	47.4 (65.0)
C_4	70.6	38.6	15.2	0.235 (0.323)	1.764 – 2.043 (2.078) – (2.474)	56.4 (78.9)

Tabella 3.9: Indici di prestazione medi giornalieri per le due campagne di prove.

Confrontando su tutti i giorni, l'andamento della Produttività specifica (*PS*), della *Cold Gas Efficiency* (*CGE*) e dell'*ER* globale sulla giornata, si nota come tutti e tre i parametri siano nettamente inferiori nel caso della cogassificazione.

La *PS*, anche se in entrambi i casi è crescente durante i giorni, ci indica chiaramente a parità di quantità di alimentazione introdotta il feedstock di solo sarmento riesce a fornire una quantità maggiore di syngas.

La *CGE* invece ci indica che globalmente il processo di gassificazione più “energeticamente efficiente” è quello in cui è stato utilizzato esclusivamente il sarmento: i risultati in tabella relativi al caso della cogassificazione risultano infatti essere nettamente inferiori. Riflettendo sul modo in cui è definito questo parametro e a fronte di un potere calorifico del syngas praticamente identico per le due campagne se ne deduce quindi che l'intero processo è riuscito a sfruttare poco il potenziale energetico del carbone.

Per la prova di cogassificazione in *Tabella 3.9* sono riportati degli ulteriori valori tra parentesi di *ER*, *PS* e *CGE* ottenuti non considerando nelle formule la quantità di carbone aggiunta all'alimentazione (in sostanza prendendo in considerazione esclusivamente la quantità di sarmento alimentato). Quest'operazione ha un carattere speculativo poiché la prova di fatto è stata sviluppata introducendo il carbone, però è utile in quanto i risultati ci forniscono un'ulteriore conferma su ciò che potrebbe essere avvenuto nel gassificatore. In particolare il fatto che in questa maniera si riscontrino valori molto simili a quelli della prova col solo sarmento ci induce a pensare che il carbone abbia attraversato il letto senza dare un sensibile contributo alle reazioni in corso e si sia presentato all'uscita del sistema non avendo praticamente reagito. Quest'aspetto in parte è avvalorato anche dall'analisi immediata ed elementare delle carbonelle (*Tabella 3.7*) che per i giorni 3 e 4 (che sono quelli in cui è ragionevole aspettarsi all'uscita del sistema la presenza di carbonella residua derivante da carbone) presentano delle composizioni molto simili a quelle del carbone antracitico. Questo può essere dovuto in parte ad una scarsa tendenza del carbone antracitico a reagire: dagli andamenti di *Figura 3.27* è possibile osservare infatti come i char provenienti da carbone antracitico abbiano una scarsa tendenza ad ossidarsi a temperature al di sotto dei 1000°C anche per tempi di residenza piuttosto lunghi. Inoltre si nota anche come un aumento di temperatura incida notevolmente sull'incremento delle % di conversione: in sostanza il carbone antracitico per reagire ha bisogno di temperature alte. Di contro invece il char proveniente dalla biomassa raggiunge velocemente alti livelli di conversione già alle temperature tipiche della gassificazione (intorno ai 1000 °C) e non necessita quindi di regimi di temperatura più spinti per venir ossidato bene.

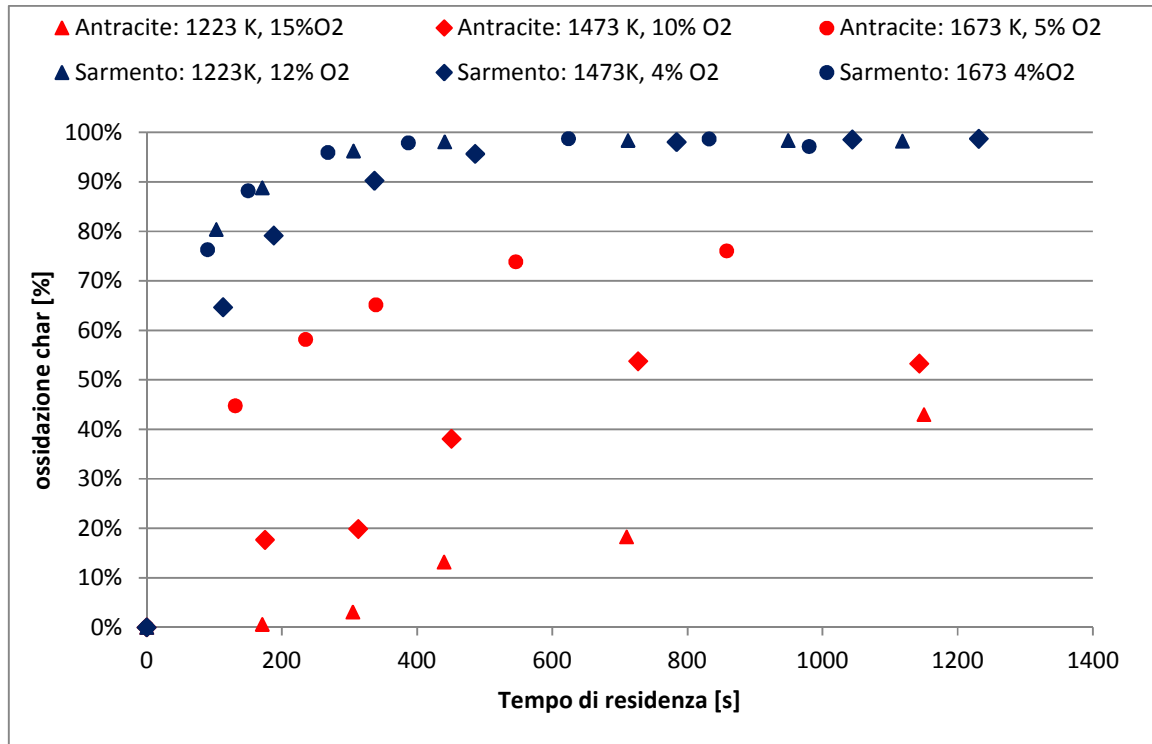


Figura 3.27: Andamento della reattività dei chars di sarmento e carbone in funzione del tempo e della temperatura.

D'altro canto anche il parametro ER è molto significativo, in quanto ci mostra quella che potrebbe essere la causa del problema e allo stesso tempo ci fornisce un'indicazione su come questo potrebbe essere ovviato.

Si vede infatti come il regime di combustione sia troppo basso (pur essendo crescente nei giorni, l' ER non riesce ad andare oltre 0.25), perciò si capisce che il carbone (anche se introdotto in piccole percentuali) per essere correttamente gassificato (e fornire quindi un buon contributo alla qualità del syngas prodotto) necessita di una maggiore quantità di ossigeno (AFR_{stoih}) all'interno del reattore.

Quest'aspetto risulta particolarmente evidente anche dagli andamenti dell' ER (valutato su base "istantanea") in funzione della portata di syngas prodotto riportati in *Figura 3.28*,

Figura 3.29, Figura 3.30 e Figura 3.31 dai quali è possibile vedere che pur essendoci una dipendenza lineare e diretta tra la portata di syngas prodotto, rapporto di equivalenza e regime di aspirazione della soffiante i valori effettivi che il sistema è riuscito a raggiungere sono sempre piuttosto bassi indipendentemente dal livello di apertura del bypass.

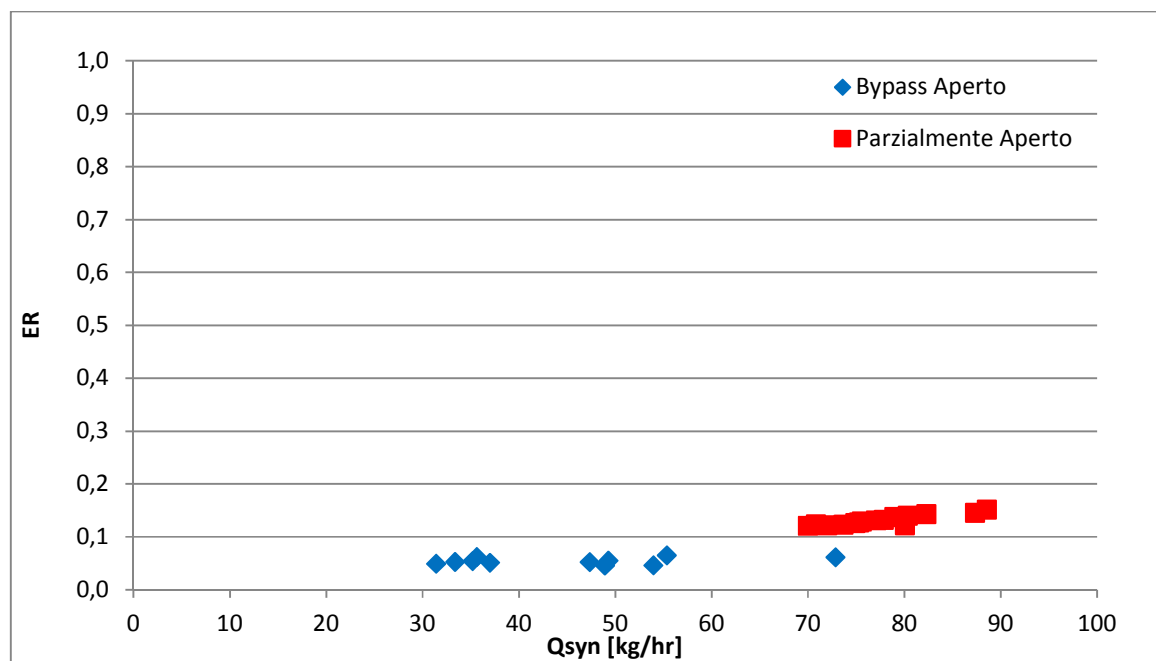


Figura 3.28: Andamenti del rapporto di equivalenza in funzione di Q_{syn} durante la prima giornata di prova.

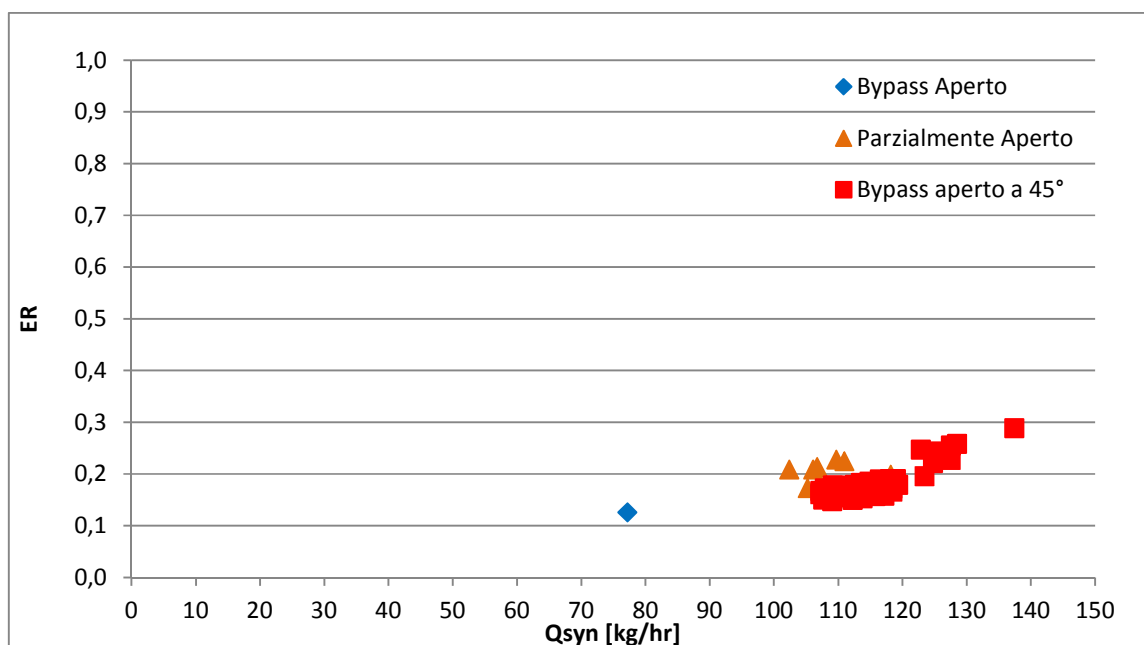


Figura 3.29: Andamenti del rapporto di equivalenza in funzione di Q_{syn} durante la seconda giornata di prova.

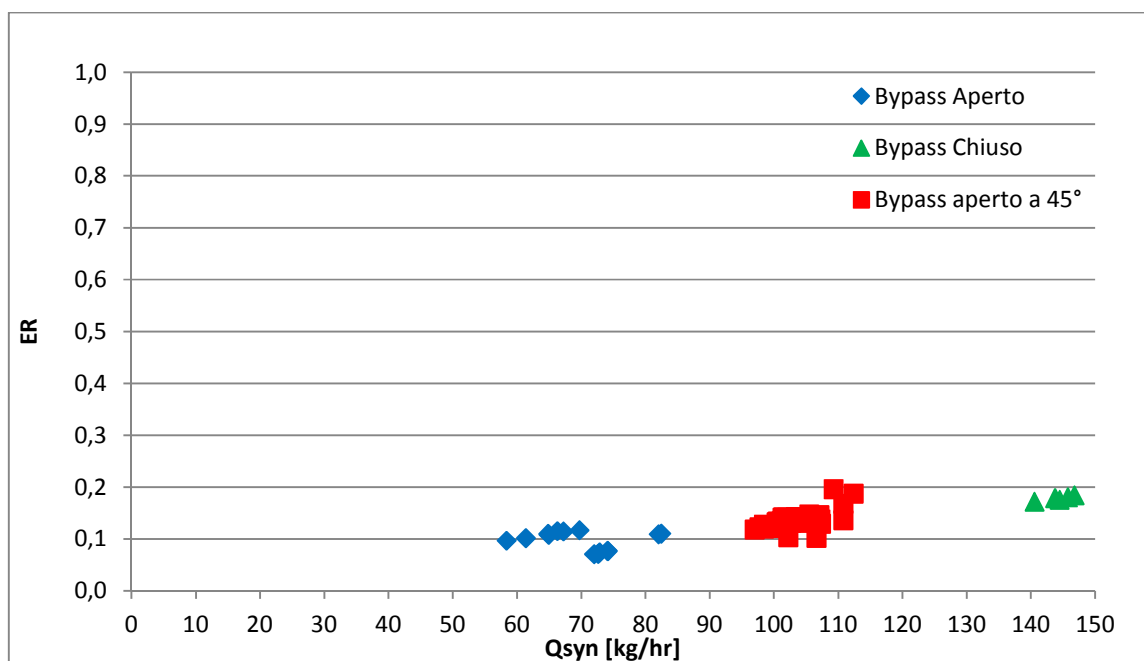


Figura 3.30: Andamenti del rapporto di equivalenza in funzione di Q_{syn} durante la terza giornata di prova.

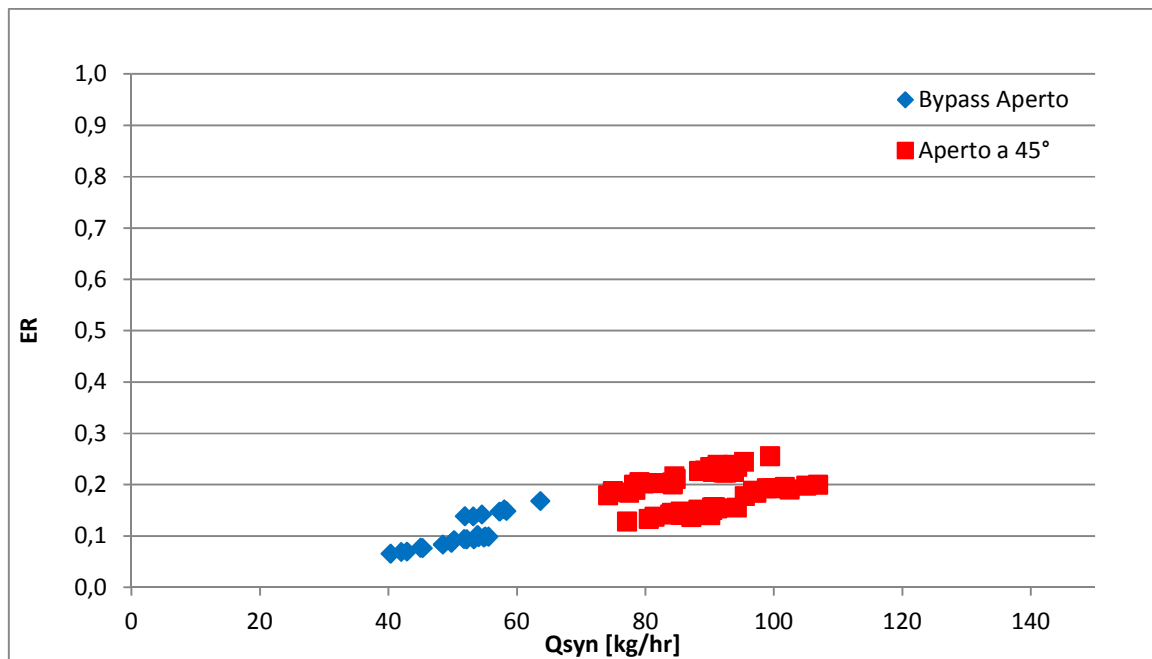


Figura 3.31: Andamenti del rapporto di equivalenza in funzione di Q_{syn} durante la quarta giornata di prova.

Per ovviare a questo problema sono percorribili due diverse strade: da una parte si può pensare di migliorare l'impianto introducendo una soffiante che sia in grado di aspirare maggiori quantità di aria, dall'altra si può pensare di utilizzare un carbone più "reattivo" e meno "strutturalmente stabile" dell'antracitico come mezzo cogassificante da aggiungere alla biomassa.

CAPITOLO 4: CAMPAGNA DI GASSIFICAZIONE MISCANTO

L'obiettivo di questa campagna di gassificazione era quello di utilizzare un feedstock prodotti all'interno del CRIBE, tentando di adattare una biomassa erbacea alle caratteristiche tecnologiche dell'impianto (progettato per lavorare con alimentazioni di origine arborea). Per far questo è stato per prima cosa condotto uno studio preliminare delle caratteristiche morfologiche che portasse a selezionare quella più idonea ad essere gassificata, su questa si è poi provveduto a effettuare i trattamenti preliminari necessari a portare l'alimentazione in specifica e infine si è eseguita la campagna di prove.

4.1 Caratterizzazione delle biomasse erbacee

Gli agronomi del CRIBE hanno selezionato, coltivato e studiato tre tipi di biomasse erbacee particolarmente idonee ad essere sviluppate in "colture dedicate":

- l'Arundo Donax (la canna comune),
- il Miscanthus Giganteus (altro tipo di canna però più piccola) e
- il Panicum Giant Reed (la comune erba filamentosa).

L'obiettivo della nostra analisi comparativa è stato quello di andare a individuare quale tra queste tre erbacee si adattava meglio da un punto di vista ingegneristico alle caratteristiche dell'impianto ed eventualmente individuare anche quali fossero i punti di criticità. Per far questo, sono stati prelevati dei campioni dalle rotoballe su cui si sono condotte delle analisi preliminari. I parametri da prendere in considerazione per valutare i campioni sono stati tre:

- Umidità
- Distribuzione dimensionale
- Consistenza strutturale

La valutazione della consistenza strutturale è stata effettuata in maniera empirica verificando che la consistenza dei campioni, fosse tale da permettere la formazione di un letto all'interno del gassificatore in grado di sopportare il carico stesso del materiale proveniente dall'alto e che i feedstock fossero maneggiabili agevolmente con le classiche attrezzature di lavoro agricole quali pale e forconi: alla fine di questa valutazione il panico è stato scartato in quanto risultava avere una pezzatura troppo "inconsistente".

L'umidità è un parametro cruciale per il corretto funzionamento di un gassificatore Downdraft (qual è quello al CRIBE), poiché valori troppo elevati comportano il rischio di abbassamento delle temperature e spegnimento del reattore.

Per questo motivo è necessario che l'umidità contenuta nell'alimentazione non sia superiore al 20% del peso totale.

Sono state quindi condotte due analisi di umidità: la prima della durata complessiva di 40 ore e mezzo (dalle ore 18:00 del 14/12/2011 alle 10:30 del 16/12/2011) mentre la seconda di 70 ore e mezzo (dalle 11:30 del 16/12/2011 alle 10:00 del 19/12/2011). In *Tabella 4.1* sono riportati i valori di umidità rilevati, determinati come media sulle due analisi.

Biomassa	Umidità % in peso (media sulle 2 analisi)
Arundo	11,49
Miscanto	9,57
Panico	11,92

Tabella 4.1: Risultati analisi di umidità sui campioni di biomasse erbacee.

Dai risultati si può notare come tutte e tre le biomasse rientrino ampiamente nei limiti ammessi dal gassificatore.

Va specificato che i campioni prelevati e analizzati appartengono alla raccolta effettuata durante il periodo di raccolta Febbraio/Aprile 2011. È presumibile quindi che il processo di essiccamento della pianta sia andato avanti ulteriormente, ma il periodo trascorso tra la raccolta e la nostra analisi (meno di un anno) è comunque breve e pertanto si può ritenere

cha la perdita di umidità sia piuttosto contenuta. Inoltre essendo le rotoballe stoccate in un ambiente aperto, l'umidità contenuta nelle piante può risentire anche degli effetti dei cambiamenti di clima stagionali, che ragionevolmente hanno un'incidenza istantanea sull'umidità assai più marcata rispetto alla lenta e graduale perdita di umidità dovuta alla "stagionatura".

L'altro parametro che è stato importante valutare è la distribuzione dimensionale (*Tabella 4.2 e Tabella 4.3*) dei feedstock: al fine di avere un corretto funzionamento, le specifiche del gassificatore impongono un intervallo di pezzatura che va dai 3,15 mm di minimo a 65 mm di massimo.

Pezzature inferiori ai limiti ammessi riducono troppo la permeabilità del letto di gassificazione e fanno aumentare le perdite di carico fino alla condizione limite in cui il letto diventa una specie di "tappo" che ostruisce il cammino dell'aria e quindi di conseguenza la produzione di syngas. Viceversa pezzature troppo grandi aumentano il rischio di formazione di agglomerati di biomassa sotto forma di "ponti" (fenomeno del "bridging") che ostruiscono il deflusso dell'alimentazione verso il basso.

Per ogni biomassa sono stati prelevati quindi dei campioni rappresentativi di cui si è andati a misurare le due dimensioni caratteristiche (lunghezza e diametro) di ogni singolo pezzo. Per ognuna delle due dimensioni (lunghezza e diametro) sono state individuate otto classi di riferimento in cui suddividere l'intero campione.

Suddiviso il campione all'interno di queste classi, sono possibili due diversi tipi di analisi. Andando a contare direttamente il numero di pezzi per ognuna di queste classi e dividendo queste per il numero totale di pezzi del campione si ottiene una distribuzione dimensionale calcolata come % di popolazione. Alternativamente è anche possibile considerare i pezzi dei cilindretti e andarsi a calcolare per ognuno di essi il "volume equivalente" (date la lunghezza e il diametro). Sommando tutti i volumetti trovati si otterrà un volume totale del campione. Sommando invece i volumetti dei singoli cilindri

suddivisi per classe e dividendo per il volume totale del campione, si ottiene una distribuzione dimensionale calcolata come % di materia.

È stato calcolato anche un diametro equivalente attraverso la seguente formula ricavata uguagliando il volume generico di un cilindro a quello di una sfera.

$$\pi \cdot \frac{d^2 h}{4} = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{d^3}{8}$$

$$d_{eq} = \left(\frac{3}{2} \cdot d^2 h \right)^{1/3}$$

Di seguito, in Tabella 4.2, *Tabella 4.3* sono riportate le diverse distribuzioni ottenute per le tre specie mentre in *Figura 4.1*, *Figura 4.2* e *Figura 4.3* sono riportati gli istogrammi sulla distribuzione delle lunghezze.

Distribuzione Dimensionale (% in popolazione)		Specie		
		Miscanto	Arundo	Panico
Lunghezza	8 mm < ϕ < 63 mm [%]	10	15.3	9.1
	63 mm < ϕ < 100 mm [%]	22.5	29.6	11.6
	100 mm < ϕ < 150 mm [%]	22.5	29.6	33.1
	ϕ > 150 mm [%]	45	25.5	46.2
Diametro	0 mm < ϕ < 5 mm [%]	71.2	67.3	-
	5 mm < ϕ < 10 mm [%]	28.8	25.5	-
	10mm < ϕ < 15 mm [%]	-	7.2	-
	ϕ > 15 mm [%]	-	-	-
Diametro Equivalente	0 mm < ϕ < 10 mm [%]	11.3	15.3	-
	10 mm < ϕ < 20 mm [%]	80	60.2	-
	20 mm < ϕ < 30 mm [%]	8.7	16.3	-
	ϕ > 30 mm [%]		8.2	-

Tabella 4.2: Distribuzione dimensionale delle tre biomasse erbacee (% in popolazione).

Distribuzione Dimensionale (% in massa)		Specie		
		Miscanto	Arundo	Panico
Lunghezza	8 mm < ϕ < 63 mm [%]	1.9	3.1	2.9
	63 mm < ϕ < 100 mm [%]	9.6	10	6.3
	100 mm < ϕ < 150 mm [%]	21.2	15	27.9
	ϕ > 150 mm [%]	67.3	71.9	62.9
Diametro	0 mm < ϕ < 5 mm [%]	47.3	19.2	-
	5 mm < ϕ < 10 mm [%]	52.7	30.1	-
	10mm < ϕ < 15 mm [%]	-	50.7	-
	ϕ > 15 mm [%]	-	-	-
Diametro Equivalente	0 mm < ϕ < 10 mm [%]	1.9	1	-
	10 mm < ϕ < 20 mm [%]	73.4	21.8	-
	20 mm < ϕ < 30 mm [%]	24.7	22.7	-
	ϕ > 30 mm [%]	-	55.5	-

Tabella 4.3: Distribuzione dimensionale delle tre biomasse erbacee (% in massa).

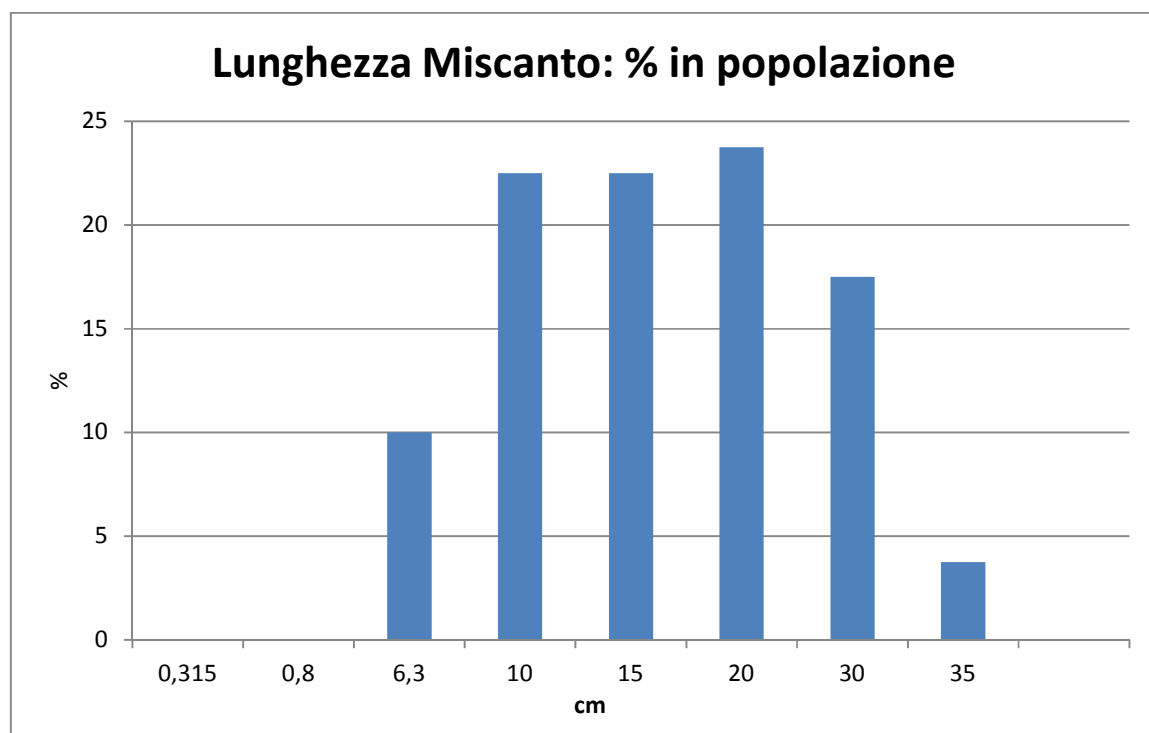


Figura 4.1: Distribuzione dimensionale della lunghezza del Miscanto (% in popolazione).

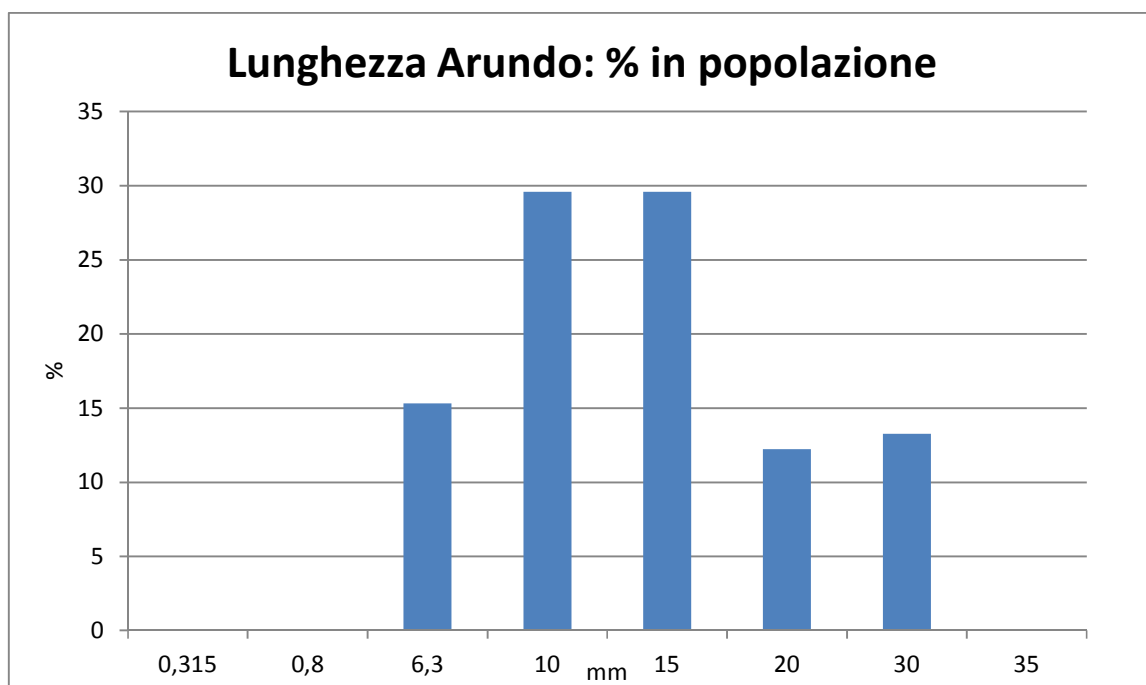


Figura 4.2: Distribuzione dimensionale della lunghezza del'Arundo (% in popolazione).

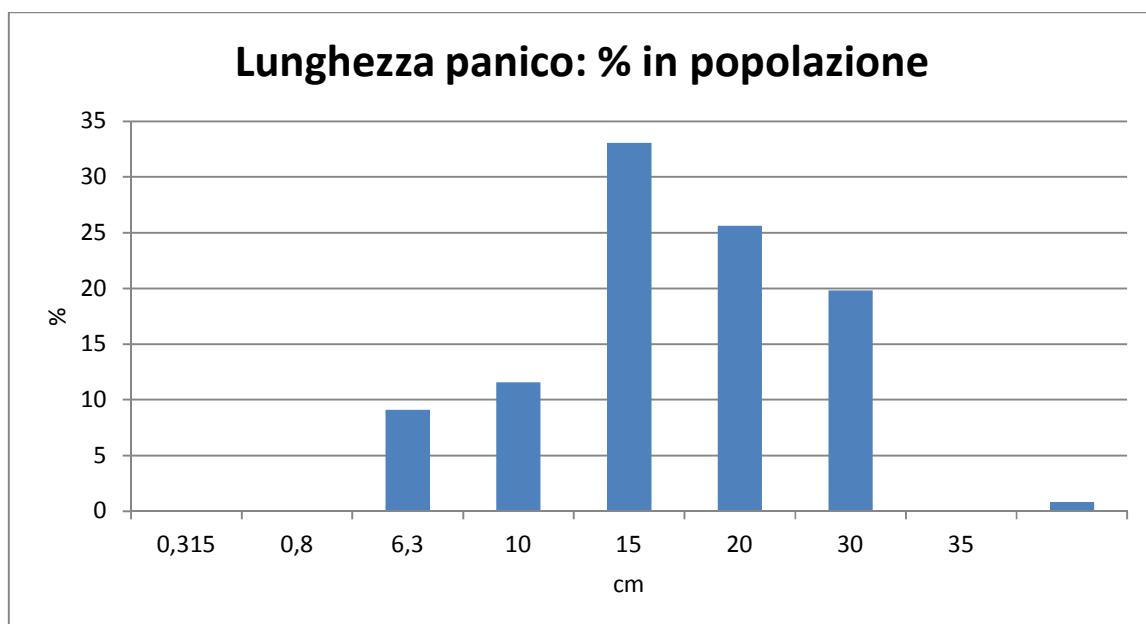


Figura 4.3: Distribuzione dimensionale della lunghezza del Panico (% in popolazione).

Dai risultati esposti in *Tabella 4.2*, *Tabella 4.3* e nei grafici (*Figura 4.1*, *Figura 4.2* e *Figura 4.3*), si può notare come, per tutte e tre le biomasse il parametro “critico” da tenere sotto controllo sia la lunghezza. Essendoci un’alta % di materiale al di sopra dei 69 mm di lunghezza si è pertanto deciso che per utilizzare queste biomasse sarebbe stata necessaria un’ulteriore trinciatura indipendentemente da quale sarebbe stata scelta per effettuare la campagna di prove. In virtù di questo fatto si è stabilito allora che il tipo di biomassa più idoneo sarebbe stato il Miscanto, poiché risultava essere quello con la percentuale di umidità più bassa.

Consultandoci con gli agronomi del CRIBE abbiamo provato a portare la pezzatura a valori più idonei attraverso l’utilizzo di una cippatrice (normalmente utilizzata per il pioppo), ma il macchinario risultava incepparsi con una frequenza tale da renderne impossibile l’utilizzo. Si è provato quindi attraverso un mulino, ma anche in questo caso il risultato era insoddisfacente in quanto si otteneva una pezzatura troppo ridotta.

Infine è stato testato l’utilizzo di un carro unifeed (*Figura 4.4*, *Figura 4.5* e *Figura 4.6*) impiegato normalmente per trinciare il fieno. Il carro è costituito da un container all’interno del quale sono presenti delle coclee rotanti che una volta introdotta la rotoballa provvedono a macinare la biomassa. Il livello di pezzatura ottenuto dipende dalla quantità di materiale introdotto e dal tempo di residenza all’interno del container. Maggiori quantità di materiale caricato e prolungati tempi di permanenza forniscono una pezzatura fine che può arrivare a essere anche dell’ordine di pochi millimetri. Viceversa caricando poco o mantenendo il materiale per un periodo di tempo ridotto la pezzatura tenderà a essere molto simile a quella originaria. Non essendoci una specifica precisa sul tempo di residenza e sulla quantità di materiale da introdurre per ottenere la distribuzione da noi richiesta, si è deciso di compiere delle cariche piene il più possibile in virtù del fatto che le coclee hanno un miglior effetto di trinciatura quanto maggiore è la quantità di materiale che le circonda (se è poco, si limitano a spostarlo in maniera

perpetua da una zona all'altra) e di scaricare il materiale quando il livello di trinciatura ci sembrava soddisfacente.

Una volta terminata la trinciatura di tutta la quantità di materiale necessaria a svolgere l'intera campagna di prove (valutata intorno alle 2 tonnellate) si è effettuata su un campione rappresentativo (determinato attraverso il metodo della quartatura) una distribuzione dimensionale i cui risultati sono esposti in *Tabella 4.4* Insieme agli altri parametri che ne completano la caratterizzazione.



Figura 4.4: Vista dal retro del carro unifeed.

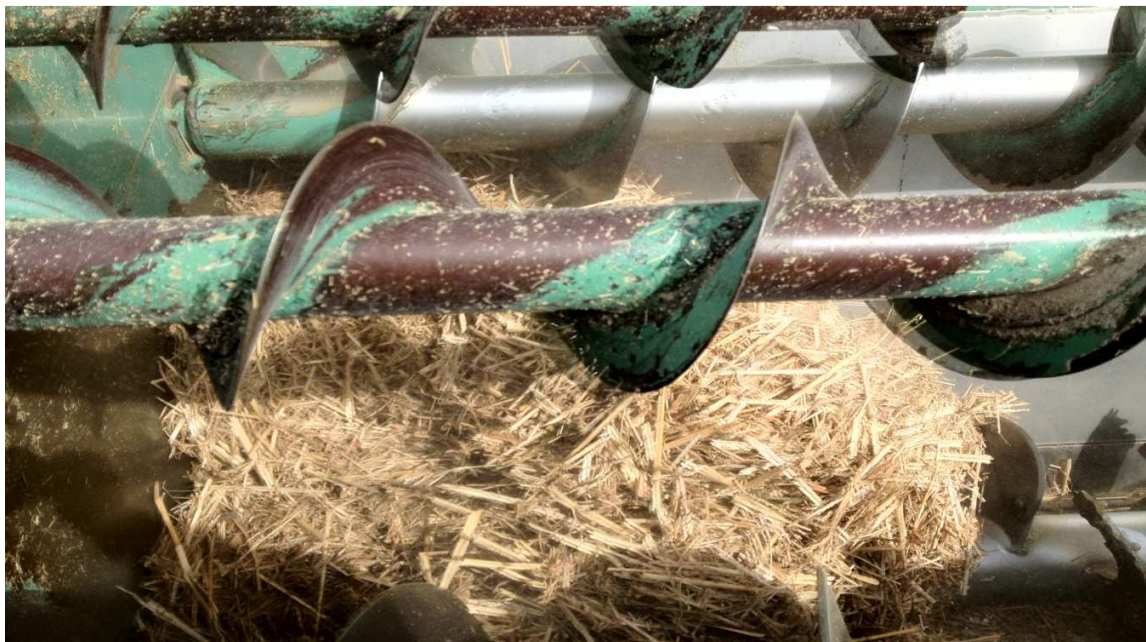


Figura 4.5: Vista dall'alto del carro unifeed



Figura 4.6: Vista della serranda di scarico laterale del carro unifeed.

Analisi		Miscanto
Umidità [%]		9.57
Analisi immediata	VM [%]	82.57
	FC [%]	12.78
	ASH [%]	4.65
Analisi elementare	N [% daf]	0.57
	C [% daf]	50.24
	H [% daf]	5.77
	O [% daf]	43.42
Distribuzione dimensionale (lunghezza)	8 mm < ϕ < 63 mm [%]	25.1
	63 mm < ϕ < 100 mm [%]	34.1
	100 mm < ϕ < 150 mm [%]	22.0
	ϕ > 150 mm [%]	18.8
Potere calorifico (LHV) [MJ/kg]		17.0
Densità apparente [kg/m ³]		110

Tabella 4.4: Proprietà chimico – fisiche del Miscanto.

Dai risultati sulla nuova distribuzione del miscanto si può notare come i limiti imposti dalle specifiche del gassificatore *Tabella 3.1* non fossero ancora rispettati nonostante la pezzatura risultasse notevolmente migliorata. Nonostante questo si è tentato comunque di effettuare la campagna di prove.

4.2 Risultati ottenuti

La campagna di gassificazione del miscanto inizialmente pensata e organizzata per svolgersi nell'arco di quattro giornate è stata invece portata avanti soltanto per due giorni al termine dei quali si è deciso di interrompere le prove a causa di una serie di problematiche riscontrate durante il funzionamento, che hanno reso impossibile il proseguimento.

Il primo problema si è manifestato nella sezione di alimentazione dell'impianto: durante la fase di caricamento, all'apertura della serranda inferiore della feeding – shell, la biomassa non riusciva a scendere per gravità come avrebbe dovuto e rimaneva invece bloccata all'ingresso del reattore causando costantemente (a ogni carica) l'arresto automatico dell'intero impianto. Questo comportamento è stato dovuto con molta probabilità alla distribuzione dimensionale fuori specifica della biomassa che ha facilitato la formazione di queste occlusioni sotto forma di “ponti” (fenomeno del “bridging”).

È stato quindi inizialmente aumentata la frequenza di vibrazione del moto vibratore della feeding – shell con la speranza che aumentando la frequenza di vibrazioni la biomassa potesse scendere meglio, ma constatato l'insuccesso della soluzione si è cercato di ovviarlo andando a spingere manualmente la biomassa dentro il reattore attraverso l'utilizzo di bastoni e pale a impianto fermo. Questo “rimedio” non costituisce ovviamente una soluzione tecnologica praticabile in ambito ingegneristico poiché sia la produzione sia la composizione del syngas risentono continuamente di questi sbalzi di regime e a ogni fermata, hanno bisogno di un lasso di tempo per ritornare alle condizioni stazionarie, ma ad ogni modo è stato deciso di praticare questo procedimento con l'unico scopo di tentare di portare avanti la campagna di prove.

Oltre a questo problema di tipo tecnologico si sono ottenuti poi dei risultati totalmente insoddisfacenti anche dal punto di vista operativo vero e proprio. A impianto in marcia le

perdite di carico del letto (ΔP) che venivano registrate erano molto basse (nell'ordine dei 10 – 15 mm di H_2O) a fronte di portate di syngas prodotto (Q_{syn}) nell'ordine di 60 – 80 Nm^3/hr . Quest'aspetto lascia supporre che la permeabilità del letto durante il processo sia stata molto alta e quindi se da una parte ci si può immaginare che gran parte dell'aria aspirata sia passata indisturbata (senza reagire) attraverso il reattore, dall'altra, di pari passo si è potuto constatare, dalla composizione del syngas prodotto, come la presenza di alte % di anidride carbonica (a dispetto di basse % di H_2 e CO) suggeriscano che quell'aria che ha reagito, l'ha fatto in un regime di ER elevati (tendente alla combustione totale).

Questo può essere dovuto, ancora una volta, alle caratteristiche morfologiche del miscanto che è un materiale molto leggero (con alta porosità) e con bassi valori di densità apparente ($100\text{ kg}/m^3$ a fronte di un valore praticamente doppio per il sarmento). Oltre ad essere favorita la permeabilità del letto dunque saranno possibili grandi zone di esposizione biomassa-aria, che possono facilitare i regimi di combustione la dove l'apporto dell'uno rispetto all'altro non siano tenuti adeguatamente sotto controllo. In questo caso specifico con molta probabilità l'apporto di aria è in eccesso anche per bassi regimi di aspirazione, per cui si potrebbe pensare di far mantenere al processo una portata di biomassa in ingresso maggiore aumentando lo scorrimento del letto all'interno del reattore. Il problema principale che resterebbe da risolvere sarebbe ancora una volta quello della distribuzione dimensionale fuori specifica poiché la formazione di occlusioni sotto forma di ponti è il principale ostacolo a un buono scorrimento del letto.

Una soluzione possibile per risolvere il problema potrebbe essere quella di utilizzare il carro unifeed come trinciatore mantenendo la biomassa all'interno del container per un periodo di tempo più prolungato rispetto a quello adottato da noi. Il principale inconveniente a questa soluzione consiste però nel fatto che durante l'operazione di trinciatura da noi effettuata abbiamo notato che circa il 20 – 25% in peso di materiale è stato poi eliminato dalla successiva operazione di vagliatura necessaria a rimuovere la

polvere presente nel feedstock. Il timore (supportato anche dall'esperienza diretta) è che per tempi di residenza della rotoballa nel container più prolungati si ottengano delle percentuali di polvere da scartare molto superiori: considerando che la pezzatura della biomassa deve essere più che dimezzata, è ragionevole supporre che il tempo di residenza debba essere raddoppiato e attendersi di conseguenza che si possa arrivare a raggiungere delle percentuali di scarto di materiale anche intorno al 50%. Con queste ipotesi si capisce che effettuare l'operazione di trinciatura per portare in specifica l'alimentazione attraverso il carro unifeed diventa una soluzione tecnologica del tutto inefficiente che non può essere perseguita. Ad ogni modo per verificare la validità o meno di queste ipotesi sarebbe necessario compiere uno studio più dettagliato (supportato da prove comparative) sull'influenza dei tempi di residenza e della quantità di materiale caricato all'interno del carro unifeed nella distribuzione dimensionale della biomassa trinciata.

Un'altra possibilità perseguibile consiste nella scelta di un'opportuna macchina pelletizzatrice o bricchettatrice che produca un materiale uniforme e omogeneo compatibile con le specifiche del reattore.

Infine si potrebbe anche pensare di modificare la tecnica di raccolta andando a sostituire la macchina roto – falciatrice con un trattore dotato frontalmente di una trinciatrice che sia in grado portare direttamente la pezzatura intorno a valori di 1 cm di lunghezza, e di pressa kuhn posteriore per raccogliere e stoccare il miscanto sotto forma di rotopresse.

CAPITOLO 5: ANALISI DELLE RELAZIONI TRA LE SPECIE CHE COMPONGONO IL SYNGAS

In questo capitolo viene studiato e approfondito il legame esistente tra gli andamenti delle specie che compongono il syngas attraverso l'utilizzo di un modello di equilibrio chimico semplificato realizzato con il software Process Systems Enterprise G-proms 3.4®. In particolare l'analisi verrà effettuata in questa maniera: si procederà con il dedicare attenzione a quelle specie che nel capitolo precedente hanno mostrato andamenti di dipendenza tra loro (di tipo diretto o speculare) facendo grafici degli andamenti dell'una rispetto all'altra per i risultati dell'intera campagna di prove di cogassificazione e per altre due precedenti in cui si sono notati andamenti analoghi (Gassificazione effettuata su Pellets da girasoli e su Sarmento). Verranno quindi effettuate delle simulazioni attraverso un modello di equilibrio semplificato del processo in cui per un dato rapporto tra biomassa umida e aria alimentata (determinato sulla base delle portate medie registrate durante le campagne di prove) si farà variare la temperatura media del letto di gassificazione e si andranno infine a confrontare i dati teorici ottenuti con quelli sperimentali rilevati.

5.1 Andamenti sperimentali

Oltre agli andamenti di H_2 , CO e CO_2 che sono i prodotti principali della gassificazione verrà preso in considerazione anche l'andamento del CH_4 poiché, seppur presente in piccole percentuali, la sua variazione ha una buona influenza sul potere calorifico del combustibile prodotto. Di seguito in *Figura 5.1*, *Figura 5.2*, *Figura 5.3*, *Figura 5.4* e *Figura 5.5* sono riportati gli andamenti delle specie riscontrati nelle tre diverse campagne di

prove (Cogassificazione, Pellets e Sarmento). È da specificare che per la campionatura dei dati sperimentali sono stati utilizzati sia il Micro GC che l'FTIR.

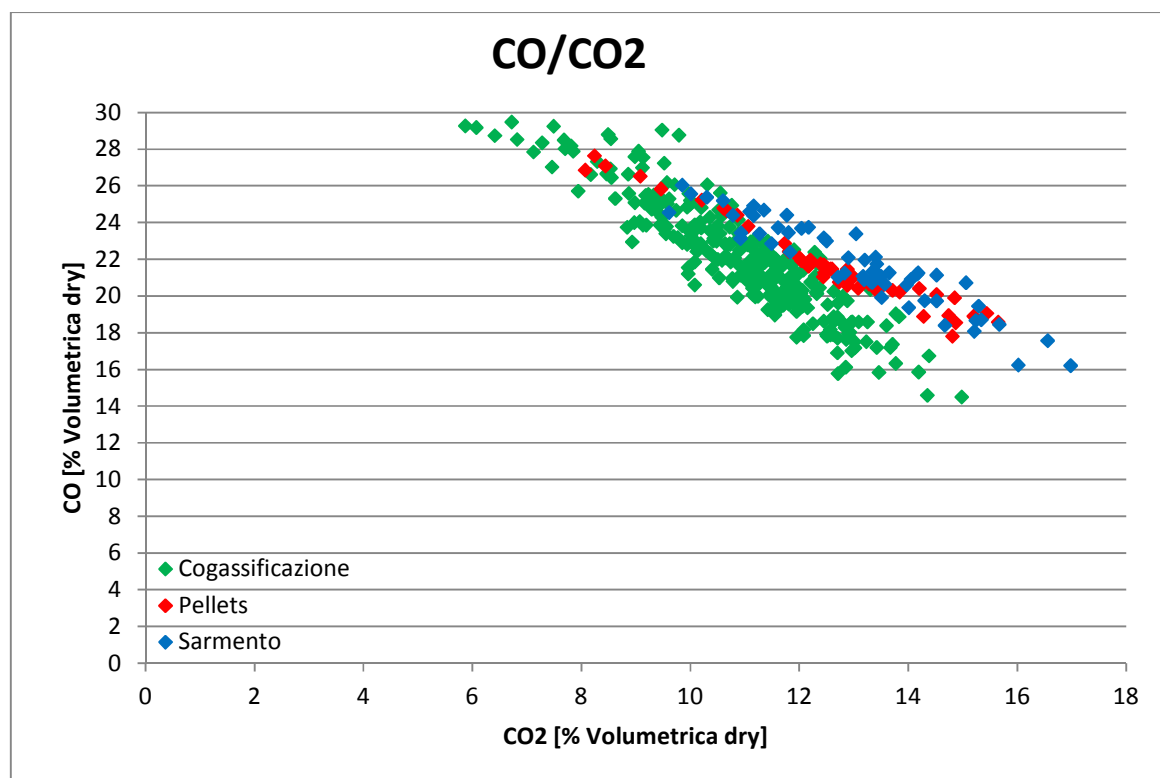


Figura 5.1: Andamento sperimentale di CO rispetto a CO₂ nelle tre campagne.

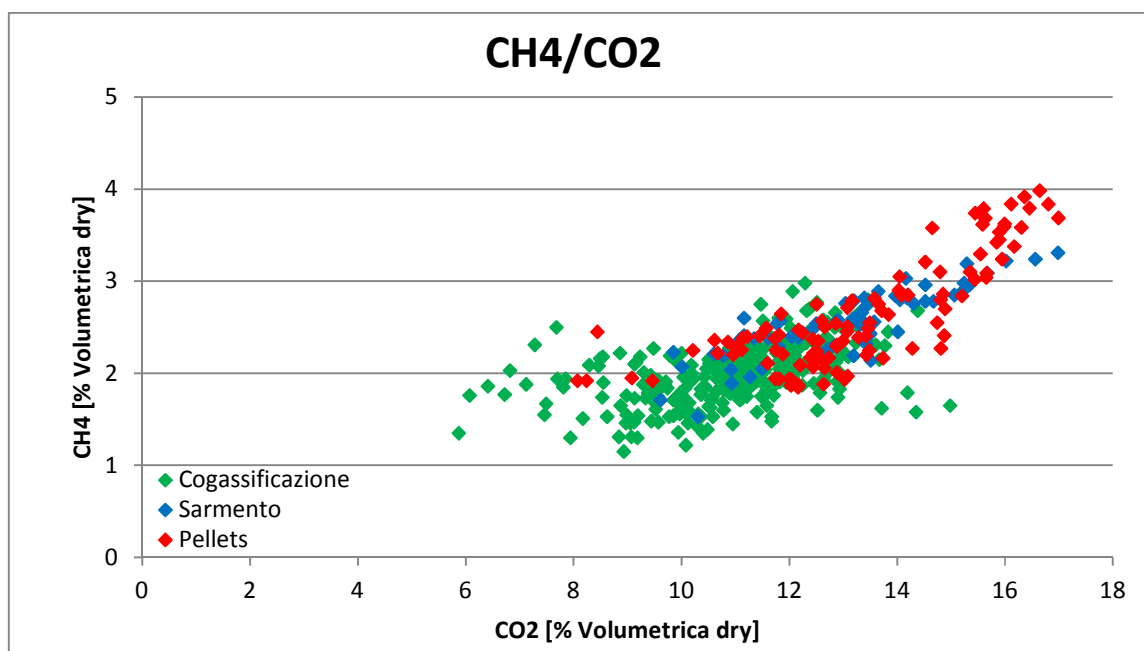


Figura 5.2: Andamento sperimentale di CH₄ rispetto a CO₂ nelle tre campagne.

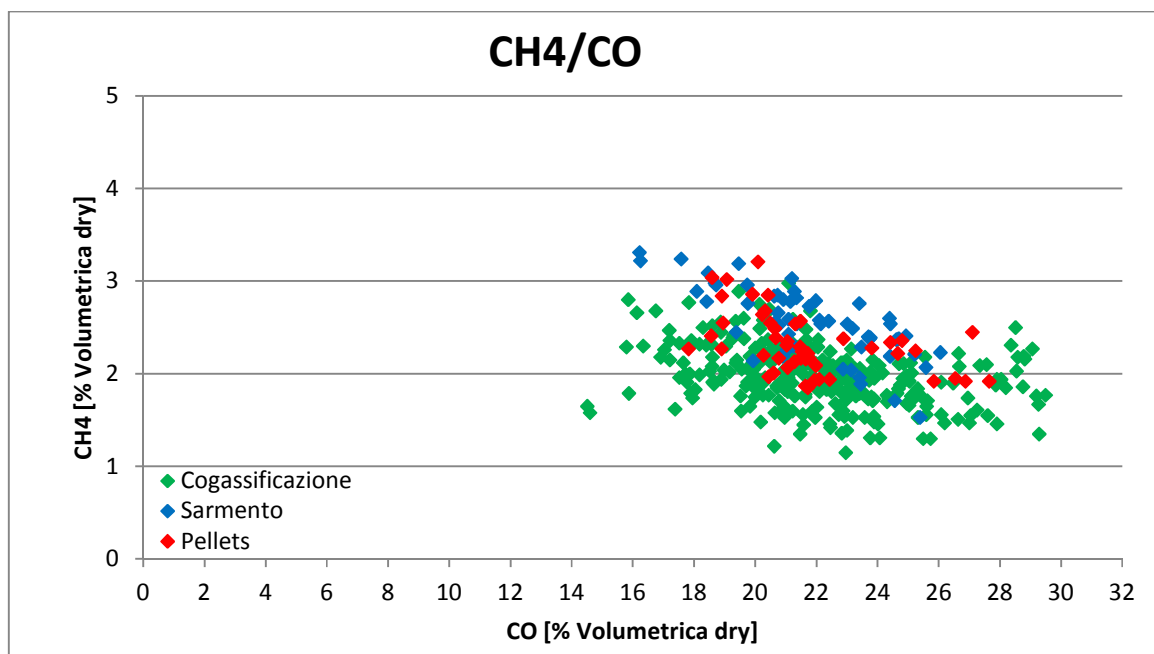


Figura 5.3: Andamento sperimentale di CH₄ rispetto a CO nelle tre campagne.

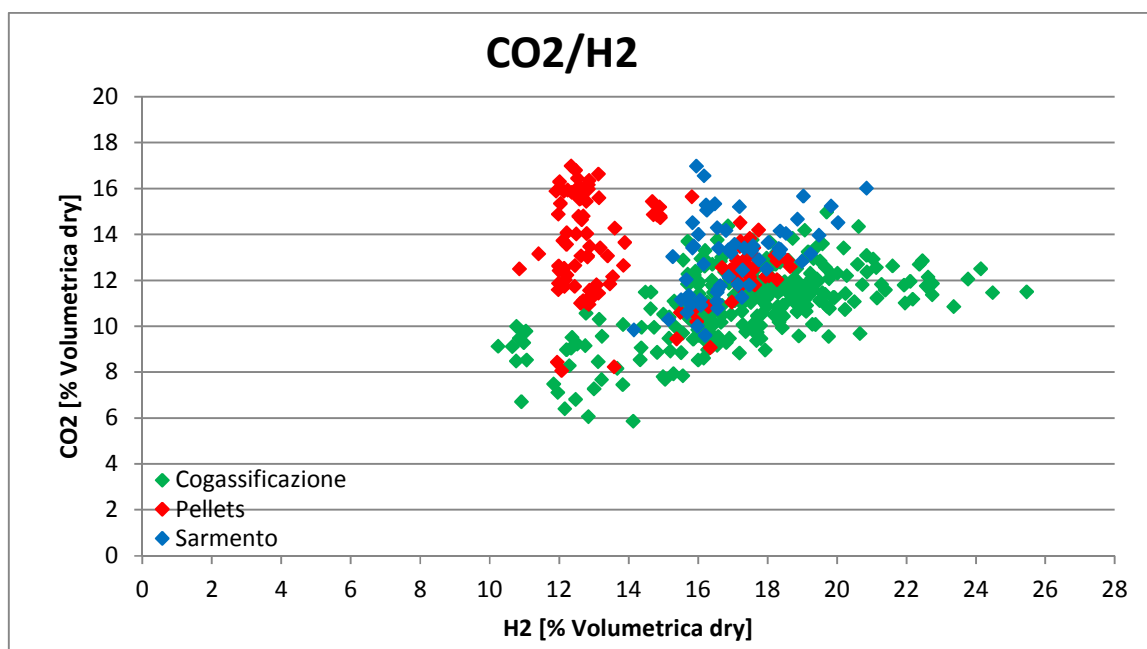


Figura 5.4: Andamento sperimentale di CO₂ rispetto a H₂ nelle tre campagne.

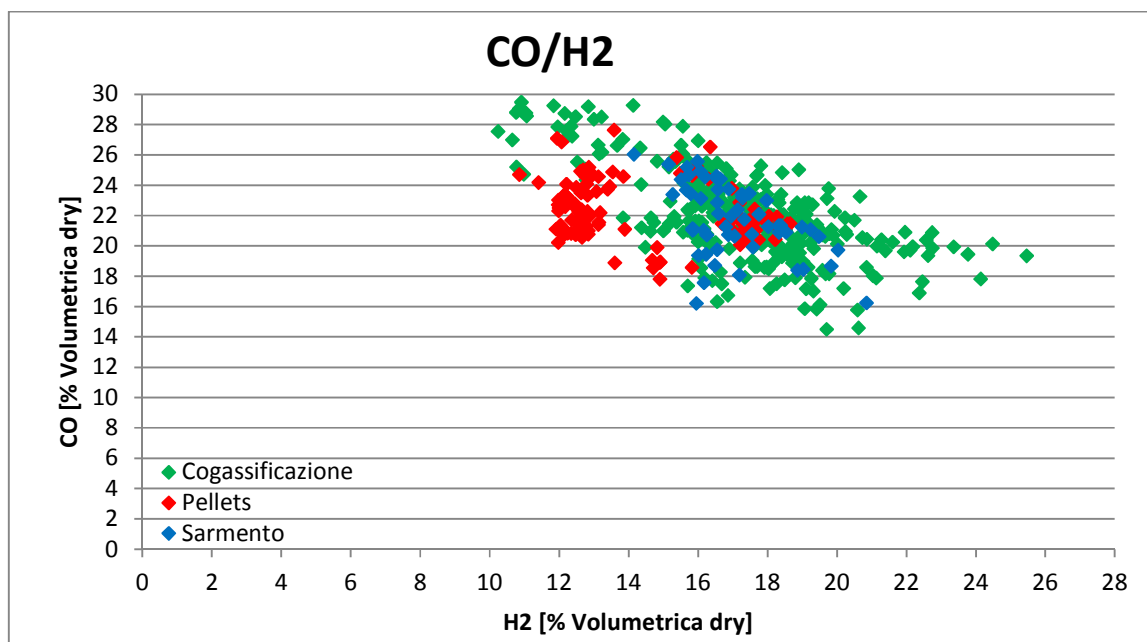


Figura 5.5: Andamento sperimentale di CO rispetto a H₂ nelle tre campagne.

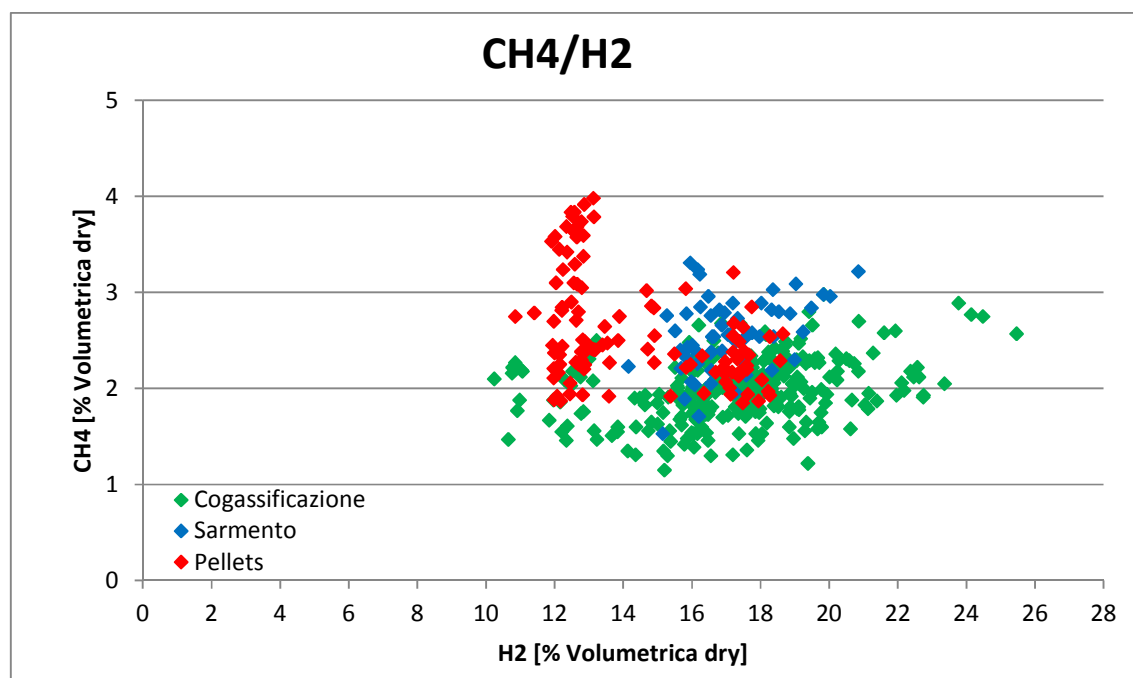


Figura 5.6: Andamento sperimentale di CH₄ rispetto a H₂ nelle tre campagne.

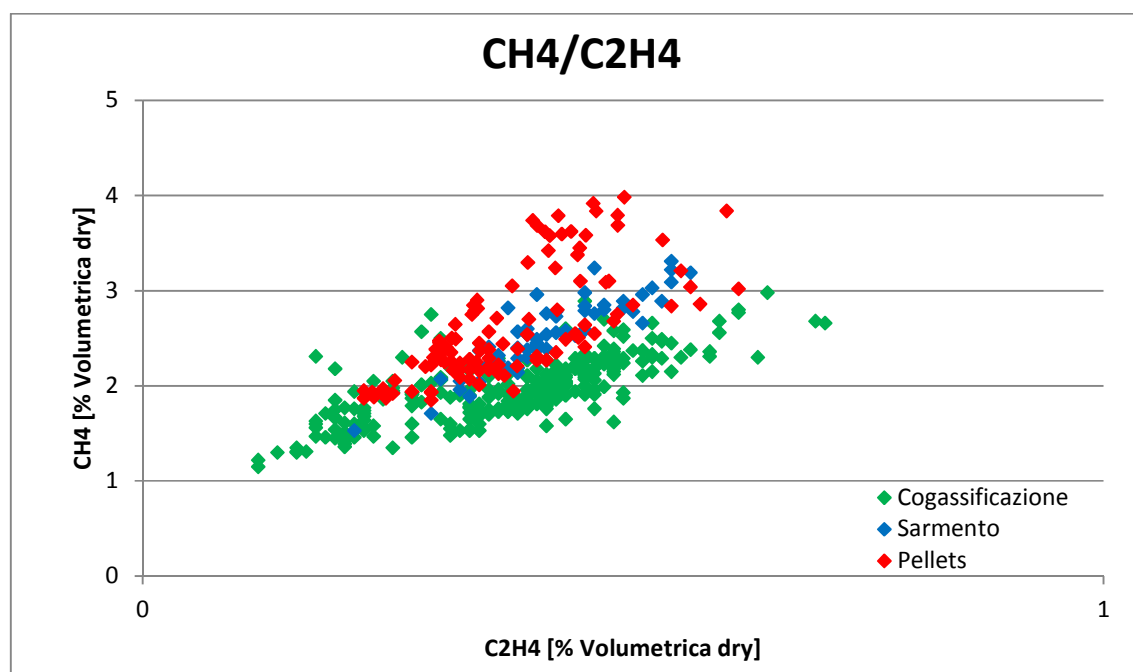


Figura 5.7: Andamento sperimentale di CH₄ rispetto a C₂H₄ nelle tre campagne.

Da *Figura 5.1* si può notare come la CO e la CO₂ presentino un andamento quasi lineare ed inverso: vale a dire che ad un aumento di CO₂ corrisponde un calo della CO e viceversa. Questo risultato, in maniera più o meno accentuata sembra valere per tutte e tre le campagne anche se con qualche piccola differenza: se nel caso del sarmento e dei pellets i dati sembrano quasi sovrapposti, per quanto riguarda la cogassificazione è possibile notare come i valori di CO e CO₂ siano mediamente più bassi. Questo fatto potrebbe essere spiegato ancora una volta riflettendo sul basso regime di combustione (*ER*) instaurato nel caso della cogassificazione: essendo un letto meno “reattivo” quello con il carbone il syngas prodotto sarà composto da una maggiore quantità di inerte (N₂) a discapito dei tipici prodotti della gassificazione (CO₂ e CO per l'appunto).

Per quanto riguarda l'andamento del CH₄ in funzione della CO₂ (*Figura 5.2*) si nota come tra queste sembri esserci una dipendenza diretta ma non di tipo lineare: in particolare considerando i dati delle tre campagne come un tutt'uno l'andamento sembra essere una curva di tipo esponenziale con i dati della cogassificazione che si posizionano nella “parte asintotica” mentre quelli del Sarmento e dei Pellets (anche in questo caso sovrapponibili) si piazzano lungo il “ramo esponenziale”. Questo andamento indica che ad aumenti nel syngas di CO₂ corrispondono aumenti anche di CH₄ che nel caso del Pellets e del Sarmento sono assai più sensibili. La spiegazione può risiedere ancora una volta sia nella diversa composizione chimica del letto sia nei bassi regimi di *ER* avuti durante la campagna di cogassificazione: le biomasse “pure” infatti, rispetto al carbone, contengono una quantità maggiore di materiale volatile e di O₂ e quindi nel momento in cui vengono gassificate correttamente (valori di *ER* maggiori), da una parte riescono a liberare meglio il CH₄ dall'altra, la maggior presenza di ossigeno (sia quello contenuto nella biomassa sia quello sottoforma di aria) produrrà anche più CO₂.

L'interpretazione degli andamenti CH₄ rispetto al CO (*Figura 5.3*) sono invece assai più complicate: si nota infatti come la distribuzione dei punti sia molto più disomogenea

rispetto agli andamenti precedenti e anche se comunque, complessivamente, l'andamento, per tutte e tre le specie, sembra essere decrescente (ad aumenti di CO corrispondono diminuzioni di CH_4). In questo caso si nota anche come i punti delle tre campagne siano praticamente sovrapposti, perciò è difficile effettuare una distinzione tra le diverse prove e quindi forse è più giusto considerarli come un unico trend.

Anche per quanto riguarda gli andamenti dell' H_2 si nota che gli andamenti delle tre campagne sono disomogenei e sovrapposti tra loro: è quindi più opportuno anche in questo caso considerarli come un'unica serie di dati. In particolare da *Figura 5.4* l'andamento dell' H_2 in funzione della CO_2 risulta crescente, mentre, al contrario, in *Figura 5.5* H_2 in funzione di CO sembra avere un andamento decrescente. Questi risultati potrebbero esser dovuti all'effetto della reazione di *Water Gas Shift* che risulta avere tra i prodotti l' H_2 e la CO_2 e tra i reagenti la CO: considerando un equilibrio particolarmente spostato verso destra si ha che l'idrogeno e l'anidride carbonica aumentano contemporaneamente quando il monossido viene consumato.

Per quanto riguarda l'andamento di *Figura 5.6* invece è possibile vedere come non ci sia una sostanziale dipendenza tra la quantità di idrogeno e metano presente.

Infine dalla *Figura 5.7* si può invece notare una dipendenza diretta tra il CH_4 e l' C_2H_4 : dato che l'etilene si forma esclusivamente durante la devolatilizzazione, la sua presenza nel syngas potrebbe indicare che una percentuale del materiale che viene prodotto durante questa fase riesce in qualche modo a "sfuggire" ai due processi successivi di ossidazione e riduzione e a presentarsi direttamente all'uscita del reattore.

5.2 Modello di equilibrio semplificato del processo di gassificazione

Il processo di gassificazione all'interno del reattore è stato simulato con la costruzione e l'utilizzo di un modello di equilibrio semplificato elaborato attraverso il software Process Systems Enterprise G-proms 3.4®. Per costruire il modello nel software è necessario definire due sezioni differenti:

- Sezione *Models*
- Sezione *Process*

Nella prima sezione (*Models*) sono scritti tutti i parametri, le variabili in gioco, le equazioni alla base del modello e le condizioni al contorno di queste: in sostanza è quella in cui è assegnato un sistema di equazioni da risolvere. Nella seconda (*Process*) viene invece assegnato un valore ai parametri e viene definito il metodo numerico di calcolo delle variabili.

Concettualmente il modello è stato suddiviso nelle quattro diverse fasi che costituiscono il processo di gassificazione:

- Essiccamento
- Devolatilizzazione – Pirolisi
- Combustione – Ossidazione
- Gassificazione – Riduzione

In *Figura 5.8* viene rappresentato concettualmente l'intero processo attraverso uno schema a blocchi mentre di seguito vengono spiegate, per ogni fase, le equazioni utilizzate nel modello di simulazione.

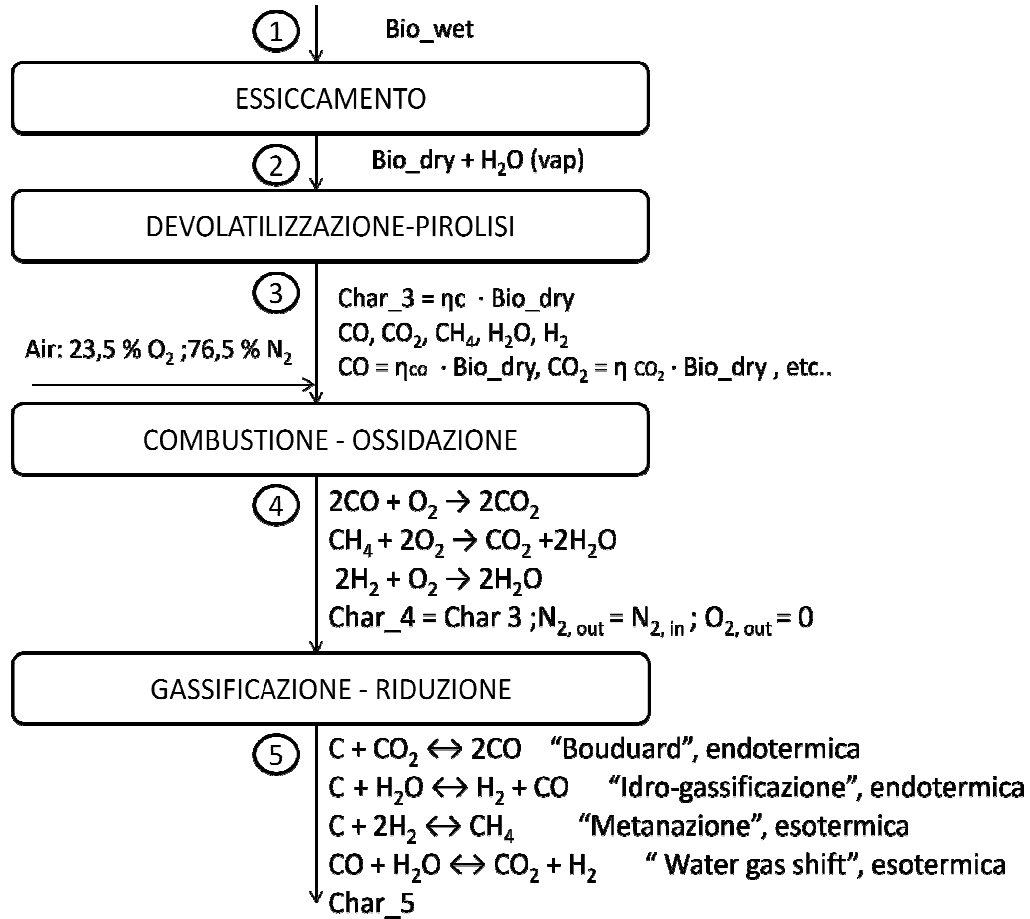


Figura 5.8: Schema a blocchi del modello semplificato di gassificazione.

Fase di Essiccamento:

In questa fase è stata considerata semplicemente la perdita di umidità della biomassa, pertanto si è imposto che l'alimentazione umida che entra, esce come secca insieme al vapore formatosi. Ovvero:

$$\begin{cases} Bio_{wet} \left[\frac{kg}{hr} \right] = Bio_{dry} \left[\frac{kg}{hr} \right] + vapore \left[\frac{kg}{hr} \right] \\ vapore \left[\frac{kg}{hr} \right] = Bio_{wet} \left[\frac{kg}{hr} \right] \cdot \%H_2O \end{cases}$$

Fase di Devolatilizzazione:

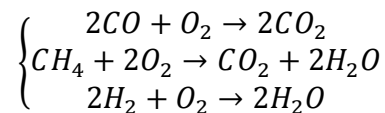
In questa fase, si è ipotizzato che la biomassa secca viene completamente devolatilizzata per pirolisi formando volatili e char: la quantità di questi viene determinata come prodotto tra un coefficiente di formazione della specie considerata (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , H_2O) e la biomassa secca.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bio}_{dry} \left[\frac{kg}{hr} \right] = \text{char} \left[\frac{kg}{hr} \right] + \text{vapore} \left[\frac{kg}{hr} \right] + \text{volatili} \left[\frac{kg}{hr} \right] \\ \text{char} \left[\frac{kg}{hr} \right] = \eta_{char} \cdot \text{Bio}_{dry} \left[\frac{kg}{hr} \right] \\ \text{volatili} \left[\frac{kg}{hr} \right] = \sum Z_i \left[\frac{kg}{hr} \right] = \sum \eta_i \cdot \text{Bio}_{dry} \left[\frac{kg}{hr} \right] \\ C_i \left[\frac{kmol}{hr} \right] = \frac{Z_i \left[\frac{kg}{hr} \right]}{PM_i} \\ \sum \eta_i = \eta_{char} + \eta_{CO_2} + \eta_{CO} + \eta_{H_2} + \eta_{CH_4} + \eta_{H_2O} = 1 \end{array} \right.$$

Dove le η_i rappresentano le frazioni massiche (su base di biomassa iniziale secca) delle specie i derivanti da pirolisi e sono stati determinati in base a dei riferimenti di letteratura chiudendo i bilanci dei singoli elementi (C,O,H) sul combustibile in ingresso alla fase di ossidazione.

Fase di Ossidazione:

Nella fase di ossidazione viene introdotta aria all'interno del sistema che fa sviluppare le seguenti reazioni di combustione:



In questa sezione le ipotesi semplificative che sono state effettuate sono:

- Che l'ossigeno non reagisca per niente con il Char.
- Che l'ossigeno venga consumato completamente e quindi all'uscita di questa fase non sia più presente nel sistema.

$$\left\{ \begin{array}{l} char + \sum (C_i)_3 = char + \sum (C_i)_4 \\ \sum (C_i)_4 = (C_{N_2})_3 + (C_{O_2})_3 + (C_{CO_2})_3 + (C_{CO})_3 + (C_{H_2})_3 + (C_{CH_4})_3 + (C_{H_2})_3 + (C_{H_2O})_3 \\ \sum (C_i)_4 = (C_{N_2})_4 + (C_{CO_2})_4 + (C_{CO})_4 + (C_{H_2})_4 + (C_{CH_4})_4 + (C_{H_2})_4 + (C_{H_2O})_4 \end{array} \right.$$

I valori delle specie $(C_i)_3$ sono esattamente quelli calcolati nella fase precedente tranne che per l'azoto e l'ossigeno che, essendo stati introdotti sotto forma di aria, vengono definiti come:

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{N_2})_3 \left[\frac{kmol}{hr} \right] = 0.765 \cdot \frac{aria \left[\frac{kg}{hr} \right]}{PM_{N_2}} \\ (C_{O_2})_3 \left[\frac{kmol}{hr} \right] = 0.235 \cdot \frac{aria \left[\frac{kg}{hr} \right]}{PM_{O_2}} \end{array} \right.$$

Per quanto riguarda invece i valori di $(C_i)_4$ vengono determinati in base al consumo stechiometrico di ossigeno da parte della biomassa. Nello specifico viene definito un parametro di consumo Z che si ripartisce in maniera stechiometrica nelle tre reazioni (e quindi in sostanza nel consumo dei tre reagenti CO , CH_4 e H_2):

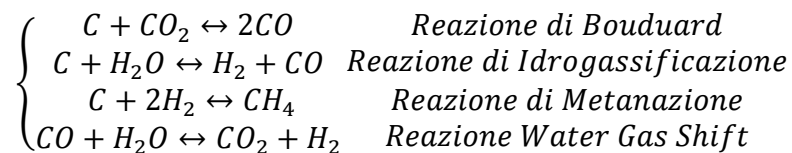
$$Z = (C_{O_2})_3 - 0.5(C_{CO})_3 - 0.5(C_{H_2})_3 - 2(C_{CH_4})_3$$

Da questo parametro e dai valori conseguenti di $(CO)_4$, $(CH_4)_4$ e $(H_2)_4$ è quindi possibile ricavarci le quantità degli altri componenti e quindi in sostanza anche le frazioni in ingresso alla zona successiva di riduzione (indicate con il pedice "in"):

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{CO})_4 = \frac{0.5}{4} \cdot Z \\ (C_{H_2})_4 = \frac{0.5}{4} \cdot Z \\ (C_{CH_4})_4 = \frac{2}{4} \cdot Z \\ (C_{CO_2})_4 = (C_{CO_2})_3 - [(C_{CO})_3 - (C_{CO})_4] + [(C_{CH_4})_3 - (C_{CH_4})_4] \\ (C_{H_2O})_4 = (C_{H_2O})_3 - [(C_{H_2})_3 - (C_{H_2})_4] + [(C_{CH_4})_3 - (C_{CH_4})_4] \\ (C_{N_2})_4 = (C_{N_2})_3 \\ (C_{O_2})_4 = 0 \end{array} \right. \quad \text{da cui} \quad \left\{ \begin{array}{l} (y_{CO})_{in} = \frac{(C_{CO})_4}{\sum(C_i)_4} \\ (y_{H_2})_{in} = \frac{(C_{H_2})_4}{\sum(C_i)_4} \\ (y_{CH_4})_{in} = \frac{(C_{CH_4})_4}{\sum(C_i)_4} \\ (y_{CO_2})_{in} = \frac{(C_{CO_2})_4}{\sum(C_i)_4} \\ (y_{H_2O})_{in} = \frac{(C_{H_2O})_4}{\sum(C_i)_4} \\ (y_{N_2})_{in} = \frac{(C_{N_2})_4}{\sum(C_i)_4} \\ (y_{O_2})_{in} = \frac{(C_{O_2})_4}{\sum(C_i)_4} \\ gas_{in} = \sum(C_i)_4 \\ char_{in} = char_4 \end{array} \right.$$

Fase di Gassificazione:

In questa fase vengono prese in considerazione le tipiche 4 reazioni di riduzione del processo di gassificazione:



Le incognite del sistema sono dodici e devono essere definite attraverso altrettante equazioni. In particolare oltre alla quantità di syngas prodotto , al char consumato ($char_{out}$) e alle frazioni molari delle specie che compongono il syngas in uscita $(y_i)_{out}$ ci sono altre quattro incognite che derivano dalla quantità di materia (Kmol/hr) che reagisce in ognuna delle reazioni sopra (che verranno indicate con $R1$, $R2$, $R3$ e $R4$).

Per definire il sistema quindi sono state impostate le dodici equazioni seguenti:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bilancio molare sull}'N_2 \\ \text{Bilancio molare sull}'CO \\ \text{Bilancio molare sul } CO_2 \\ \text{Bilancio molare sull}'H_2O \\ \text{Bilancio molare sull}'H_2 \\ \text{Bilancio molare sul } CH_4 \\ \text{Bilancio materiale sul char} \\ \text{Sommatoria frazioni molari in uscita} \\ \text{Costante di equilibrio reazione 1} \\ \text{Costante di equilibrio reazione 2} \\ \text{Costante di equilibrio reazione 3} \\ \text{Costante di equilibrio reazione 4} \end{array} \right. \quad \text{dove le incognite sono} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (y_{N_2})_{out} \\ (y_{CO})_{out} \\ (y_{CO_2})_{out} \\ (y_{H_2O})_{out} \\ (y_{H_2})_{out} \\ (y_{CH_4})_{out} \\ char_{out} \\ gas_{out} \\ R1 \\ R2 \\ R3 \\ R4 \end{array} \right.$$

Che scritto sottoforma di sistema diventa:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 gas_{in} \cdot (y_{N_2})_{in} = gas_{out} \cdot (y_{N_2})_{out} \\
 gas_{in} \cdot (y_{CO})_{in} + 2R1 + R2 - R4 = gas_{out} \cdot (y_{CO})_{out} \\
 gas_{in} \cdot (y_{CO_2})_{in} - R1 + R4 = gas_{out} \cdot (y_{CO_2})_{out} \\
 gas_{in} \cdot (y_{H_2O})_{in} - R2 - R4 = gas_{out} \cdot (y_{H_2O})_{out} \\
 gas_{in} \cdot (y_{H_2})_{in} + R2 - 2R3 + R4 = gas_{out} \cdot (y_{H_2})_{out} \\
 gas_{in} \cdot (y_{CH_4})_{in} + R3 = gas_{out} \cdot (y_{CH_4})_{out} \\
 \sum (Y_i)_{out} = 1 \\
 char_{in} - (R1 + R2 + R3) \cdot PM_{char} = char_{out} \\
 K_{eq_1} = \frac{(y_{CO})_{out}^2}{(y_{CO_2})_{out}} \\
 K_{eq_2} = \frac{(y_{CO})_{out} \cdot (y_{H_2})_{out}}{(y_{H_2O})_{out}} \\
 K_{eq_3} = \frac{(y_{CH_4})_{out}}{(y_{H_2})_{out}} \\
 K_{eq_4} = \frac{(y_{CO_2})_{out} \cdot (y_{H_2})_{out}}{(y_{CO})_{out} \cdot (y_{H_2O})_{out}}
 \end{array} \right.$$

Il valore delle costanti di equilibrio è stato definito in funzione della temperatura e della variazione di energia libera di Gibbs della reazione alla temperatura considerata.

$$\begin{cases} K_{eq}(T) = \exp \left[\frac{-\Delta_r G(T)}{R_{gas} \cdot T} \right] \\ R_{gas} = 8314.472 \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \\ T = \text{Temperatura in K di reazione} \\ \Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T) \end{cases}$$

Con

$$\begin{cases} \Delta_r H(T) = \sum \nu_i \cdot \Delta H_i(T) \\ \Delta_r S(T) = \sum \nu_i \cdot \Delta S_i(T) \end{cases} \text{ e quindi } \rightarrow \Delta_r G(T) = \sum \nu_i \cdot \Delta H_i(T) - T \cdot \sum \nu_i \cdot \Delta S_i(T)$$

Dove ν_i rappresenta il coefficiente stechiometrico della specie i partecipante alla reazione (e quindi è negativo nel caso dei prodotti). $\Delta H_i(T)$ e $\Delta S_i(T)$ sono invece rispettivamente le variazioni di entalpia e di entropia delle singole specie partecipanti alla reazione e si determinano nella maniera seguente:

$$\begin{cases} \Delta H_i(T) = \Delta H_i^0(T_0) + \int_{T_0}^T c_p(T) \cdot dT \\ \Delta S_i(T) = \Delta S_i^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T) \cdot dT}{T} \end{cases}$$

Dove $\Delta H_i^0(T_0)$ e $\Delta S_i^0(T_0)$ rappresentano rispettivamente le entalpie e le entropie standard di formazione a 25°C delle specie prese in esame, mentre $c_p(T)$ è l'andamento del calore specifico (relativo alla specie considerata) in funzione della temperatura, che è stato definito a sua volta in base alle correlazioni riprese dal *Perry's Chemical Engineering Handbook (Table 2 – 198)* [28]:

$$c_p(T) = C1 + C2 \left[\frac{C3}{T} / \sinh \left(\frac{C3}{T} \right) \right]^2 + C4 \left[\frac{C5}{T} / \cosh \left(\frac{C5}{T} \right) \right]^2$$

Dove $C1$, $C2$, $C3$, $C4$ e $C5$ rappresentano dei valori specifici per ogni specie considerata (e sono tabulati) mentre T è la temperatura in Kelvin.

Va specificato che per quanto riguarda l' H_2O che subisce un cambiamento di fase a 373 K le $\Delta H_i(T)$ e $\Delta S_i(T)$ sono state definite suddividendo il termine integrale in due parti (una relativa alla fase liquida e l'altra a quella vapore) ed aggiungendo l'opportuno termine di entalpia ed entropia di formazione a 373 K. Nei due termini integrali sono state prese in considerazione, in un caso la correlazione del $c_p(T)$ per la specie liquida mentre nell'altro per la specie vapore. Nel dettaglio è stata effettuata la seguente operazione:

$$\begin{cases} \Delta H_{H_2O}(T) = \Delta H_{H_2O}^0(T_0) + \int_{T_0}^{373} c_{p,L}(T) \cdot dT + \int_{373}^T c_{p,V}(T) \cdot dT + \Delta H_{H_2O}(373) \\ \Delta S_{H_2O}(T) = \Delta S_{H_2O}^0(T_0) + \int_{T_0}^{373} \frac{c_{p,L}(T) \cdot dT}{T} + \int_{373}^T \frac{c_{p,V}(T) \cdot dT}{T} + \Delta S_{H_2O}(373) \end{cases}$$

In definitiva quindi le costanti di equilibrio sono state valutate in funzione della temperatura nella maniera seguente:

$$K_{eq}(T) = e^{\left[\frac{\sum \nu_i \cdot \left(\Delta H_i^0(T_0) + \int_{T_0}^T c_p(T) \cdot dT \right) - T \cdot \sum \nu_i \cdot \left(\Delta S_i^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T) \cdot dT}{T} \right)}{R_{gas} \cdot T} \right]}$$

La grande ipotesi semplificativa che è implicita in questo modello è che i tempi di residenza delle particelle all'interno del reattore, siano sufficientemente lunghi da riuscire a portare le reazioni di gassificazione all'equilibrio. Questo risulta evidente dal sistema di equazioni definite poiché le composizioni di uscita sono determinate sulla base di bilanci materiali e delle costanti di equilibrio: non sono state, infatti, considerate equazioni che tenessero conto delle cinetiche di reazione.

5.3 Confronto tra modello e risultati sperimentali

Il modello è stato usato per simulare il reattore facendo variare la temperatura media del letto di gassificazione. Vale a dire che una volta fissate una quantità di aria e di biomassa in ingresso al sistema, si sono andate a studiare le variazioni di composizione del syngas variando esclusivamente la temperatura. Questo costituisce ovviamente una semplificazione, in quanto, la temperatura del letto è strettamente dipendente dalla quantità istantanea di aria che viene aspirata. L'effetto della variazione del regime di aspirazione sull'andamento della temperatura all'interno del gassificatore è stato determinato sperimentalmente ed è rappresentato di seguito in *Figura 5.9*.

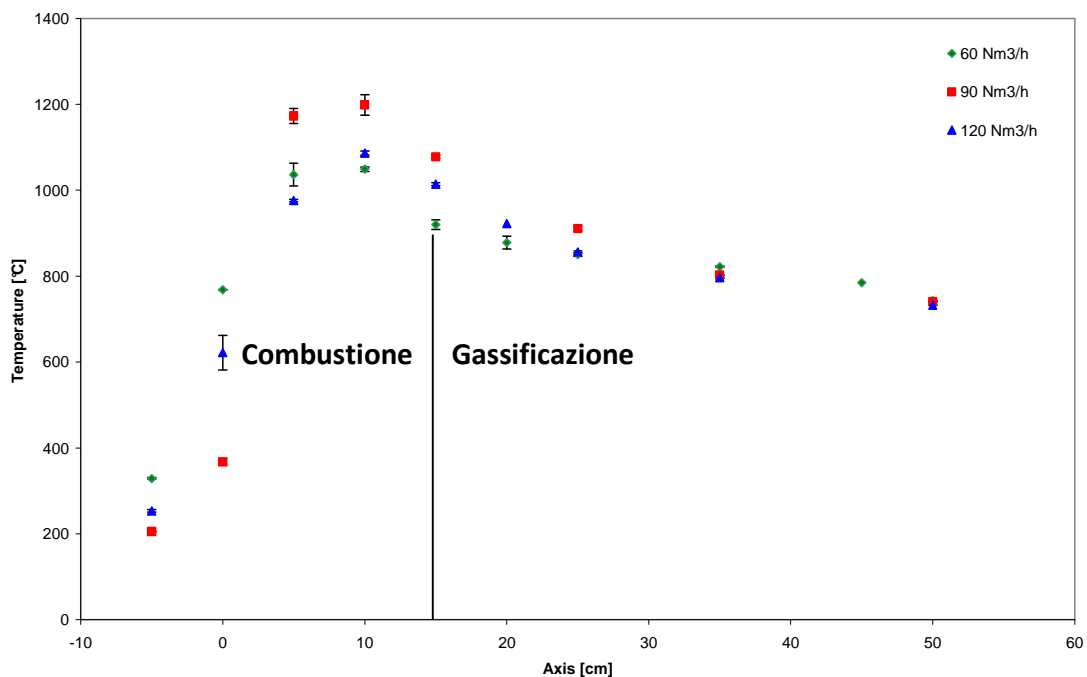


Figura 5.9: Andamento della temperatura lungo il reattore al variare del regime di aspirazione.

Si può notare innanzi tutto come le temperature più alte si raggiungono nella zona di combustione – ossidazione ed è qua che si riscontrano anche le maggiori differenze tra un

regime di aspirazione e l'altro. Nella zona di gassificazione invece (che è quella che il nostro modello prende in esame) si vede come la differenza di temperatura riscontrata tra un regime e l'altro vada effettivamente restringendosi fino ad essere praticamente nulla all'uscita del reattore. Da questo andamento è anche possibile ricavare una temperatura media della zona di gassificazione: considerando l'ingresso intorno ai 1000°C e l'uscita intorno ai 700°C si avrà una media di circa 850°C.

Da questo andamento si può in definitiva dedurre che l'effetto di una maggiore quantità di aria aspirata si risente maggiormente, in termini di temperatura rilevata, nella zona di devolatilizzazione, pirolisi e combustione piuttosto che in quella di gassificazione.

Inoltre, va tenuto presente che all'interno del reattore la temperatura può aumentare o diminuire anche per un miglioramento o un peggioramento dello scambio termico dovuto essenzialmente a variazioni meccaniche della distribuzione del letto, indipendentemente dalla quantità di aria richiamata dall'esterno. Questo, presumibilmente, è quello che può essere avvenuto all'interno del reattore durante l'arco delle quattro giornate di prove in cui si è potuto osservare (*Figura 3.22*) che globalmente le frazioni % delle specie che compongono il syngas (ed in particolare gli andamenti di H_2 , CO e CO_2) risentono maggiormente dell'effetto di un innalzamento globale dell'efficienza dello scambio termico piuttosto che di un'istantanea variazione del regime d'aspirazione d'aria (apertura bypass).

È per queste ragioni che per piccole variazioni di temperatura nel letto risulta lecito e utile studiare la variazione di composizione del syngas prodotto indipendentemente dalla quantità di ossigeno aspirata.

In particolare si è deciso di inserire nel modello i valori medi di portata d'aria aspirata e di biomassa alimentata su di una giornata in cui il regime di aspirazione è rimasto piuttosto costante e di far variare la temperatura del sistema in un intervallo tra i 773 e i 1473 Kelvin.

Le quattro reazioni di gassificazione presenti nel modello possono essere prese in considerazione anche singolarmente escludendo dal sistema le tre equazioni contenenti le costanti di equilibrio e le tre variabili R , che fanno riferimento alle reazioni da eliminare. Questa operazione è utile per valutare se eventualmente l'effetto della singola reazione su uno specifico andamento riesce a descrivere meglio, rispetto al modello completo, il comportamento effettivo della specie.

Va specificato fin da subito che nelle nostre simulazioni, il modello completo non è riuscito a fornire dei valori di composizione per temperature oltre i 923 K a causa dell'effetto che la reazione di idrogassificazione ha nel consumo di char. Di seguito in *Figura 5.10* viene mostrato l'andamento del char in uscita dal sistema in funzione della temperatura per le 4 reazioni separatamente e per il modello completo.

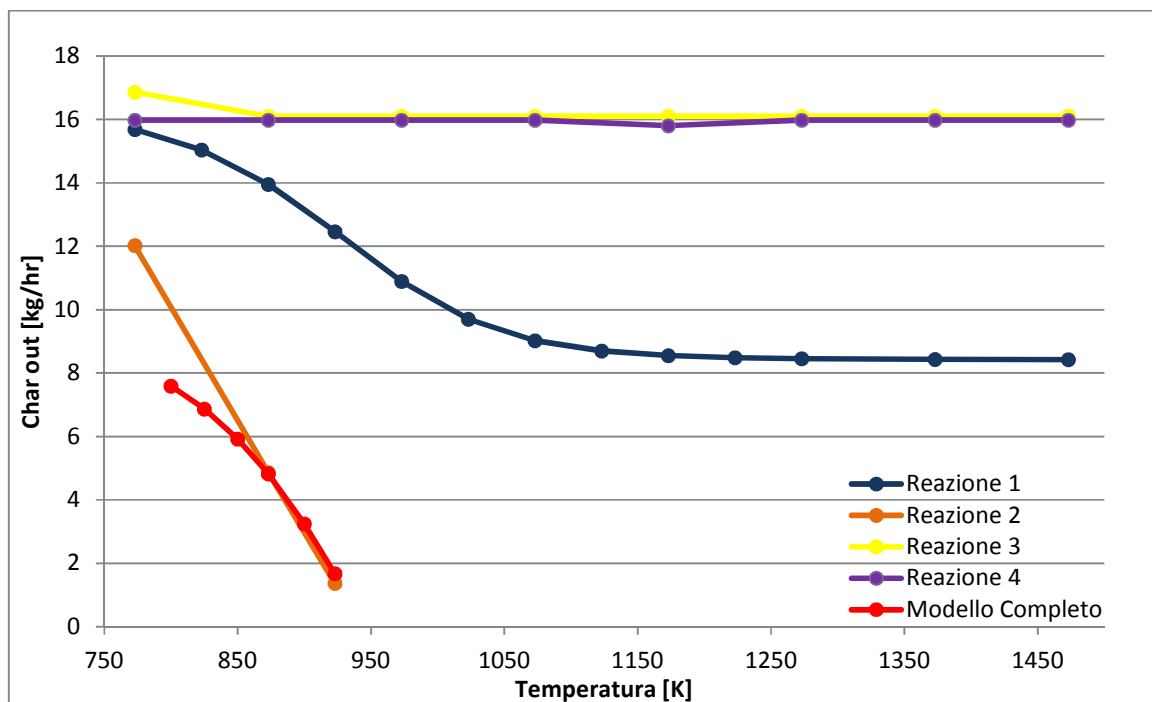


Figura 5.10: Andamento del char in uscita dal sistema in funzione della temperatura secondo il modello.

Da questo grafico si nota come l'andamento per la reazione 2 (idrogassificazione) sia lineare e decrescente: vale a dire che aumentando la temperatura, il char in uscita dal sistema tende velocemente a zero. Per la reazione 3 e 4 l'andamento è costante mentre per la 1 la funzione è una curva che tende asintoticamente a un valore (poco superiore a 8). Il modello completo, che in un qualche modo rappresenta la combinazione di questi 4 andamenti, risulta perciò fortemente influenzato dalla Reazione 2 e infatti al di sopra dei 900 K le due funzioni hanno un andamento praticamente sovrapponibile.

Questo aspetto, è un limite intrinseco del modello che può essere superato attraverso la costruzione di un modello più dettagliato che tenga conto anche dei parametri cinetici, oppure ovviato, inserendo delle opportune "funzioni peso" che rendano asintotico l'andamento del consumo di char da parte della reazione 2.

In ogni caso, per le finalità di questo lavoro di tesi, è comunque utile effettuare un'analisi termodinamica preliminare attraverso il modello strutturato in questa maniera al fine di valutare se l'effetto di una variazione di temperatura del modello riesce a predire qualitativamente l'andamento effettivo dei dati reali.

Di seguito vengono riportati e analizzati, per ognuno degli andamenti sperimentali discussi in precedenza, i risultati forniti dal modello d'equilibrio.

5.3.1 Andamento CO/CO₂:

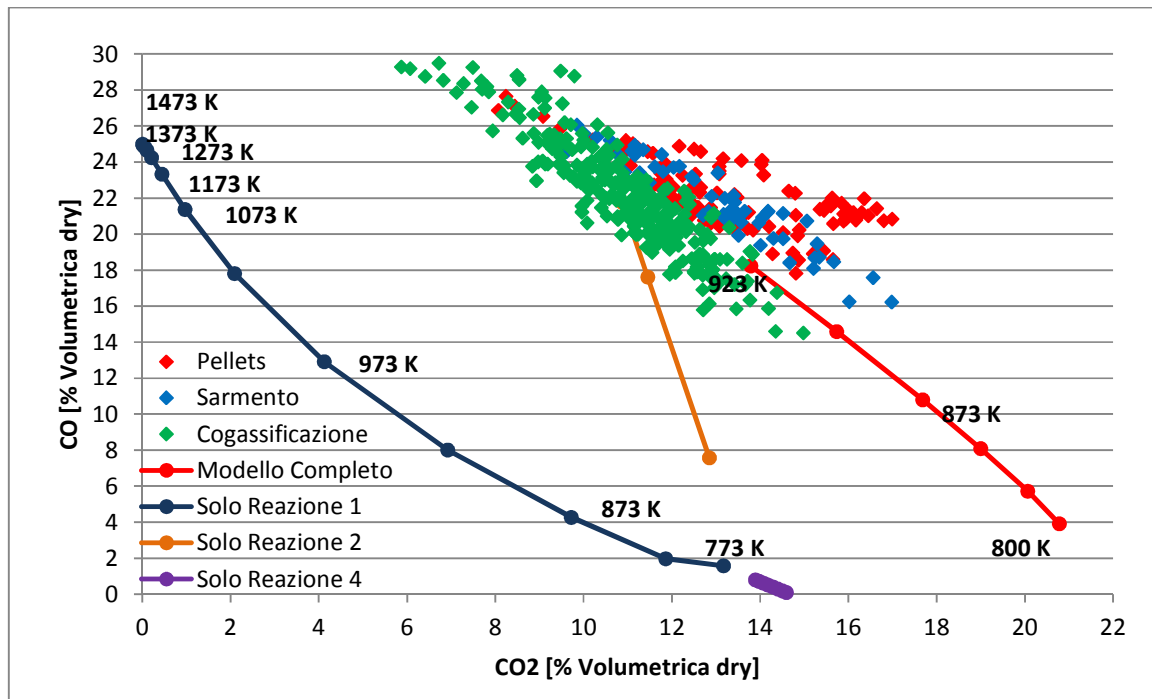


Figura 5.11: Andamento CO rispetto a CO₂.

Dal confronto di *Figura 5.11* si nota come il modello completo riesca ad approssimare molto bene (meglio di ogni altra reazione presa singolarmente) l'andamento delle composizioni rilevate. D'altra parte, immaginandosi di continuare il trend, è possibile vedere come per temperature più alte i punti della simulazione si troverebbero esattamente sovrapposti a quelli sperimentali.

Facendo il confronto poi con i risultati ottenuti prendendo in considerazione le singole reazioni, si vede che nel caso della Bouduard, l'andamento, pur sottostimando la quantità di CO₂ in uscita dal sistema, è molto simile sia ai risultati sperimentali sia a quelli del modello completo. Questo ci induce a pensare che possa essere questa la reazione "responsabile" dell'andamento rilevato tra CO e CO₂. In particolare poi, l'analisi dell'andamento di questa reazione singola ci è utile per osservare un altro aspetto:

l'intervallo di temperatura a cui i punti sono determinati è ben più ampio (da 773 K a 1473 K) e riesce a “coprire” bene l'intera zona occupata dai punti sperimentali.

Combinando i due andamenti (completo e Bouduard singola) è anche possibile dedurre l'effetto della temperatura media del letto sulle concentrazioni nel syngas delle due specie e predire con buona approssimazione quello che dovrebbe esserne il valore. Preso atto che i punti a T alta sono quelli a sinistra si capisce che aumentando la temperatura media del letto, si ottiene una maggiore produzione di CO a discapito di una minore CO₂. Inoltre, osservando che la maggior parte dei punti sperimentali sono collocati al di sopra dell'ultimo punto del modello completo (determinato a 923 K) e confrontandoli con l'intervallo di temperature individuato dall'andamento della Bouduard è ragionevole supporre che la temperatura media effettiva stia intorno ai 973 – 1273 K (700 – 1000 °C).

5.3.2 Andamento CH₄/CO₂:

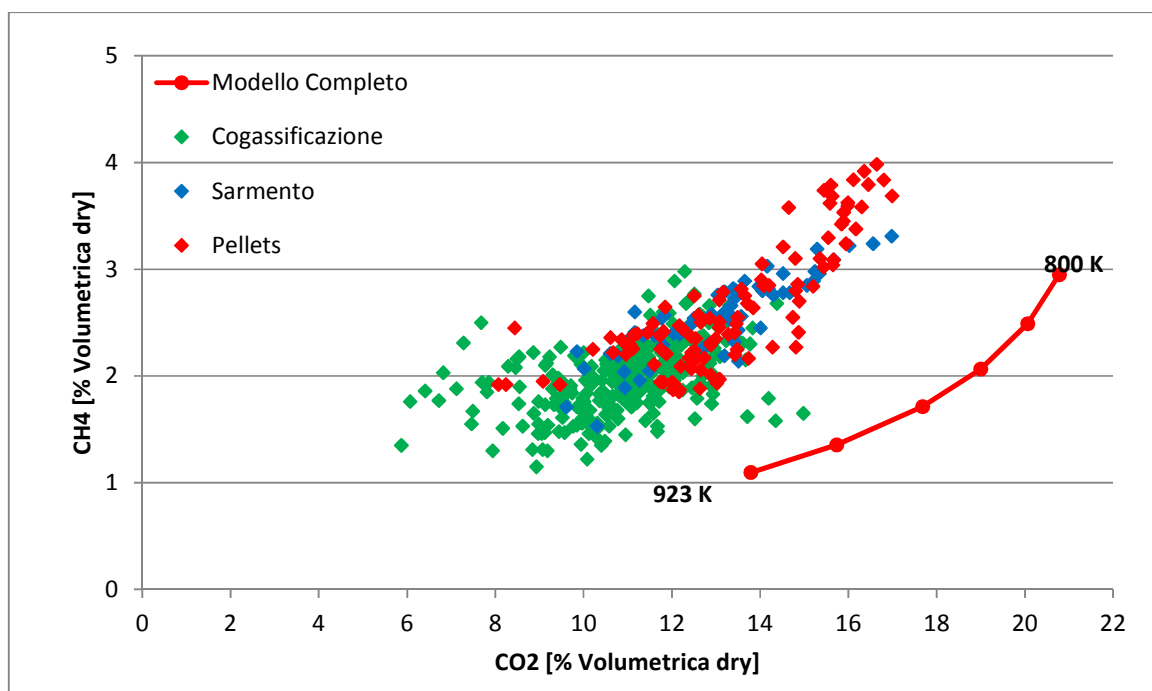


Figura 5.12: Andamento CH₄ rispetto a CO₂.

Dalla *Figura 5.12* è possibile osservare come il modello completo riesce a riprendere l'andamento qualitativo dei dati sperimentali anche se la funzione risulta essere traslata. In particolare ci saremmo aspettati che il punto estremo inferiore della funzione del modello (a 923 K) si posizionasse più in alto a destra: grosso modo in corrispondenza dei valori rilevati nel caso dei pellets. Se così fosse stato avremmo avuto un trend che oltre ad essere in grado di prevedere l'andamento delle specie ci avrebbe fornito, ancora una volta, delle buone indicazioni sulla temperatura media del letto di gassificazione.

In sostanza invece, il modello, rispetto ai dati reali, effettua una sottostima dei valori di CH_4 presenti nel syngas. La causa di questa differenza potrebbe risiedere in una non corrispondenza tra l'ipotesi di funzionamento dell'intero processo di gassificazione e quello che avviene nella realtà dentro il reattore.

Secondo le ipotesi teoriche effettuate all'interno del modello infatti, il CH_4 presente all'uscita dell'intero sistema è principalmente quello prodotto dalla reazione di metanazione durante la fase di gassificazione mentre quello contenuto dalla biomassa sotto forma di materiale volatile viene in gran parte consumato dall'ossigeno durante la combustione. Nella pratica ciò potrebbe non essere vero in quanto l'ossigeno entrante durante la fase di combustione oltre a reagire con i volatili (secondo le tre reazioni imposte nel modello) è probabile che cominci già ad attaccare anche il materiale carbonioso presente provocando da una parte il minor consumo del materiale volatile presente (e quindi del metano), dall'altra una maggior produzione di ulteriore materiale combustibile (CO , CO_2 e per l'appunto CH_4). In sostanza, di fatto, potrebbe non esserci una separazione così netta tra la zona di combustione e di gassificazione (dovuta principalmente a ragioni di tipo meccanico) che fa sì che in condizioni sottostechiometriche (valori bassi di ER) l'ossigeno entrante reagisca poco con il materiale volatile presente, consentendo così ad una buona parte di questo di "sfuggire" alla combustione e di presentarsi tal quale direttamente all'uscita del reattore. L'andamento

osservato in precedenza in *Figura 5.7* dell'etilene rispetto al metano ci aveva già indotto a pensare ad un fenomeno di questo tipo che adesso sembra trovare un'ulteriore conferma. Dal confronto con le altre reazioni prese singolarmente, in questo caso, invece, non si riesce a ottenere informazioni utili in quanto gli andamenti risultano essere costanti: questo aspetto ci fa quindi pensare che la "causa" del particolare andamento di questi dati non possa essere attribuita a una singola reazione ma sia piuttosto la combinazione e l'interazione dell'insieme di queste. È infine possibile osservare come in questo caso, l'effetto di un aumento della temperatura media del letto sia quello di far diminuire sia la CO_2 che il CH_4 . Questo fatto potrebbe essere imputabile al doppio effetto di uno spostamento a destra dell'equilibrio della reazione di Boudouard e a sinistra della reazione di metanazione: la conferma di questa ipotesi è da ricercare nel grafico successivo che esamina l'andamento del CH_4 rispetto al CO (che il prodotto della reazione di Boudouard.)

5.3.3 Andamento CH_4/CO :

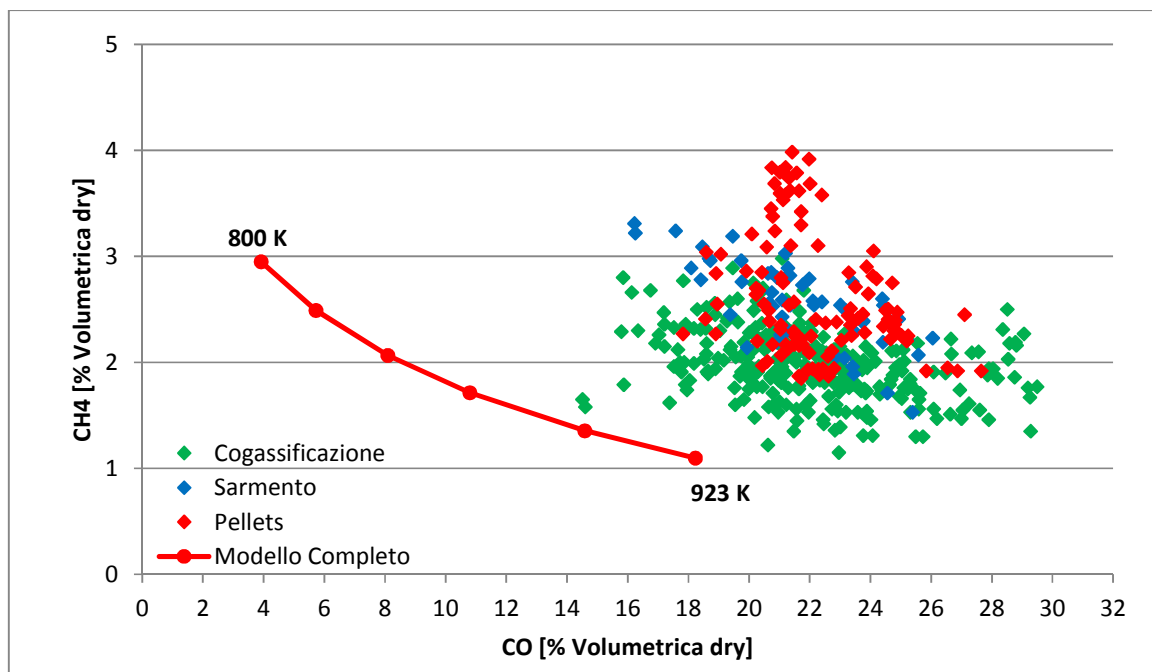


Figura 5.13: Andamento CH_4 rispetto a CO .

L'andamento dei dati sperimentali di *Figura 5.13*, pur essendo molto più disomogeneo e di difficile interpretazione (vedi in precedenza) rispetto ai precedenti mostra una dipendenza inversa tra le due specie che dal modello completo risulta essere predetta. Anche in questo caso è possibile osservare una sostanziale sottostima della quantità di CH_4 presente. Andando ad analizzare l'effetto della temperatura media del letto invece, si nota come ad l'incremento di questa provochi da una parte l'aumento della frazione di CO e dall'altra la diminuzione del CH_4 : riprendendo l'ipotesi fatta in precedenza (in relazione alla *Figura 5.12*) questo fatto sembra quindi confermarci che l'aumento di temperatura possa influire sullo spostamento a destra dell'equilibrio della reazione di Boudouard.

5.3.4 Andamento CO_2/H_2 :

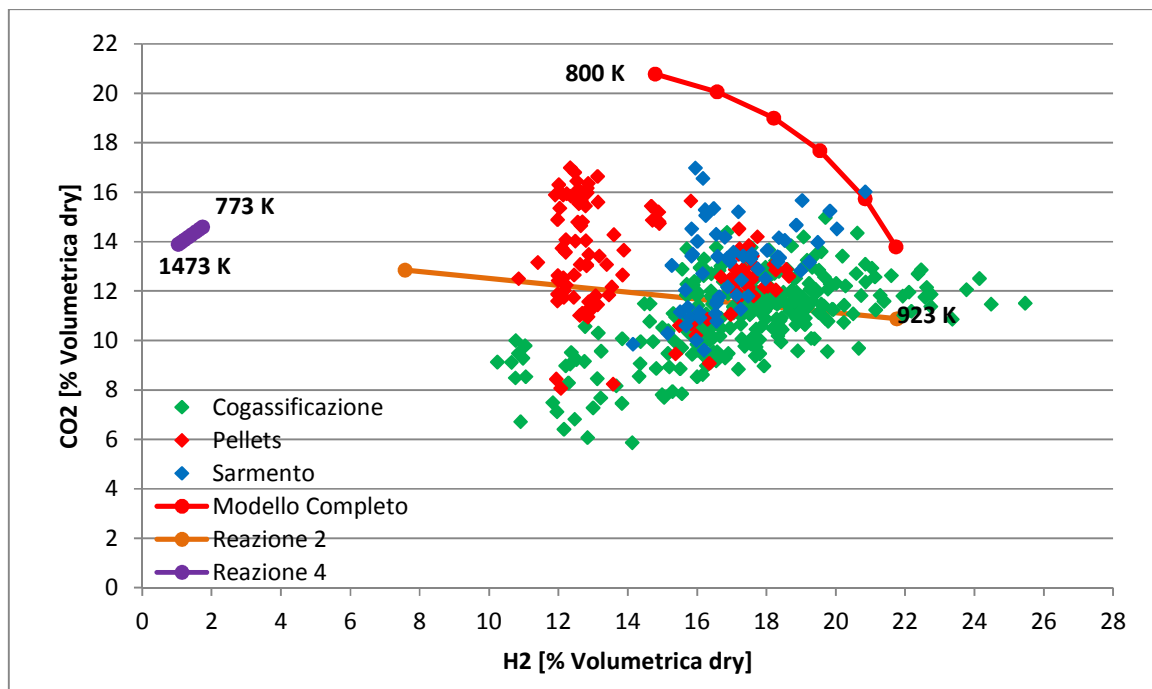


Figura 5.14: Andamento CO_2 rispetto a H_2 .

Dal confronto degli andamenti di *Figura 5.14* si vede come il modello in questo caso predica l'andamento delle specie in maniera esattamente opposta (dipendenza inversa) a quello che invece risulta evidente dai dati sperimentali (dipendenza diretta).

Analizzando i risultati ottenuti dal modello delle singole reazioni si vede come nessuna delle prime tre presenti un andamento simile a quello reale. Per quanto riguarda la Water Gas Shift Reaction si vede che questa riesce a predire la dipendenza tra le specie (diretta), ma d'altro canto, l'intervallo di estensione in cui il modello posiziona i punti è molto ristretto e lontano rispetto a quello reale. Questo da una parte può significare che, con molta probabilità, nella realtà il ruolo svolto da questa reazione all'interno del processo è molto meno marginale rispetto a quello che ci appare dal modello, dall'altra va anche aggiunto che, se si considera indicativo questo modello, le stesse considerazioni fatte nel caso precedente sulla sottostima della quantità effettiva di CH_4 presente in uscita dal sistema, possono valere anche in questo caso per l'idrogeno.

5.3.5 Andamento CO/H_2 :

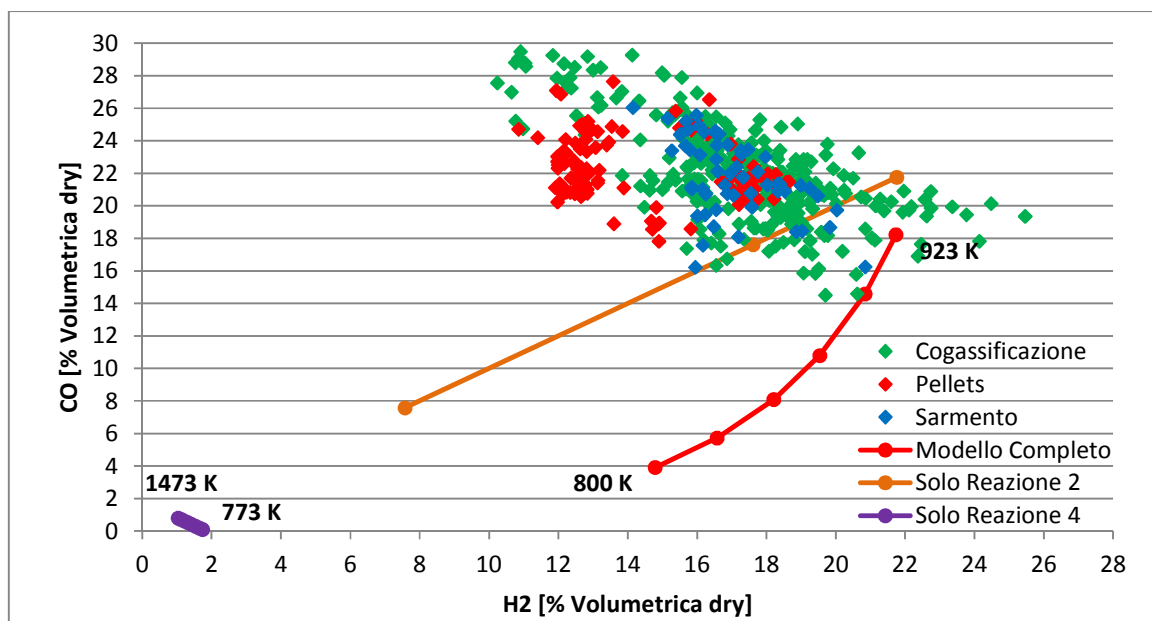


Figura 5.15: Andamento CO rispetto a H_2 .

Anche per questi ultimi andamenti di *Figura 5.15* si può notare, una predizione opposta da parte del modello completo rispetto all'andamento effettivo dei risultati. E anche in questo caso si vede che l'unico set di reazioni che riesce a rappresentare il tipo di dipendenza tra le due specie (inversa) è ancora quello contenente la Reazione 4 il quale però, al solito, risulta coprire un intervallo di composizioni molto ristretto e distante rispetto a quelle effettive.

L'andamento del metano rispetto all'idrogeno e all'etilene non sono stati analizzati attraverso il modello di simulazione in un caso perché il trend dei dati sperimentali rilevati non ha mostrato una dipendenza tra le due specie, mentre nell'altro perché la struttura concettuale del modello non prevede reazioni in cui si sviluppi l'etilene.

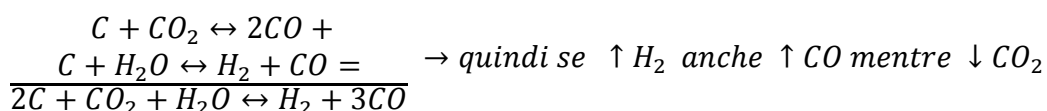
In definitiva, alla luce dei risultati ottenuti dal modello, si possono trarre una serie di considerazioni interessanti sull'andamento del processo all'interno del gassificatore che vale la pena di approfondire attraverso un'analisi che tenga conto anche di elementi di carattere cinetico.

In particolare è possibile notare come un aumento della temperatura media del letto provoca all'interno del reattore la produzione di una maggior quantità di CO a discapito della CO₂ ma anche la diminuzione del CH₄. Questo se da una parte potrebbe indicare che a un aumento di temperatura coincide un consumo più elevato del materiale volatile durante la fase di combustione, dall'altra ci induce a pensare anche a un miglioramento delle condizioni di gassificazione nella zona di riduzione che portano a spostare l'equilibrio della reazione di Boudouard verso una maggior formazione di CO.

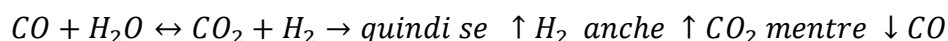
L'altro aspetto che emerge da queste analisi è una sostanziale sottostima, da parte del modello della quantità di metano presente in uscita dal sistema. Come già spiegato in precedenza, è ragionevole pensare che questo fatto possa esser dovuto a ragioni meccaniche di maldistribuzione del letto e pertanto vale la pena di capire più nel dettaglio in che modo i volatili riescono a "sfuggire" alle fasi di ossidazione e riduzione.

Infine, per quanto riguarda l'andamento dell'idrogeno, non è stato possibile ricavare informazioni utili sul ruolo della temperatura, in quanto il modello fornisce risultati opposti a quelli effettivi. Dai risultati ottenuti però è comunque possibile riflettere sull'andamento delle singole reazioni e fare delle ipotesi.

In particolare, combinando la 1 con la 2 per ottenere un'unica reazione in cui siano presenti CO, CO₂ e H₂ si vede che secondo questa dovremmo assistere ad un contemporaneo aumento o diminuzione dell'H₂ e del CO a discapito della CO₂: questo è esattamente quello che si osserva dai risultati ottenuti dal modello completo.



Ragionando invece esclusivamente sulla reazione di Water Gas Shift si vede che dovremmo assistere contemporaneamente all'aumento dell'idrogeno e della CO₂ e alla diminuzione della CO, che è esattamente ciò che avviene nella realtà.



In sostanza, nella predizione dell'andamento dell'idrogeno, dai risultati del modello sembra che la reazione di Boudouard e di idrogassificazione combinate insieme, svolgono un ruolo più importante di quello effettivo che sarebbe invece indovinato dalla Water Gas Shift. Questo errore potrebbe essere spiegato e risolto attraverso considerazioni di tipo cinetico: se ad esempio la reazione 2 arrivasse all'equilibrio in tempi più lunghi rispetto alla 4, l'andamento dell'idrogeno rispetto alla CO e CO₂ potrebbe essere predetto correttamente da una maggior influenza di quest'ultima e inoltre sarebbe ridimensionato anche l'alto consumo di char dovuto all'idrogassificazione perché parte dell'H₂O presente

invece di andare a reagire insieme al char, potrebbe essere maggiormente coinvolto nella water gas shift.

Per verificare la validità o meno di tutte queste ipotesi si capisce quindi che è strettamente necessario sviluppare un modello cinetico che prenda in considerazione questi aspetti.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono state affrontate due tematiche principali relative all'utilizzo di biomassa come combustibile di alimentazione a un processo di gassificazione: la prima riguarda l'opportunità di gassificare insieme in maniera efficiente biomassa e carbone (cogassificazione) e la possibilità di utilizzare biomasse provenienti da colture dedicate. La seconda riguarda invece la relazione che intercorre tra le specie che compongono il syngas prodotto e la variazione della temperatura nel letto del reattore.

Lo studio è stato affrontato organizzando e realizzando due campagne di prove nell'impianto pilota del CRIBE durante le quali sono stati raccolti i dati necessari a effettuare la valutazione delle prestazioni del gassificatore e a permettere lo studio successivo degli andamenti delle specie attraverso un modello semplificato di equilibrio termodinamico.

Nella campagna di cogassificazione si è utilizzato come alimentazione uno scarto di lavorazione derivante dal taglio stagionale della vite (sarmento) e un carbone di tipo antracitico aggiunto in quantità inferiori al 15%. I risultati hanno mostrato una scarsa efficienza dell'interazione tra questi due feedstock sia in termini di quantità che di qualità del syngas prodotto. In particolare, facendo il confronto con i dati sperimentali di una campagna di prove precedente in cui era stato testato esclusivamente il sarmento, si è potuto constatare come i due principali parametri di valutazione dell'intero processo, la *Cold Gas Efficiency (CGE)* e la *Produttività Specifica (PS)* risultino nel caso della cogassificazione inferiori. Si è visto che questo è dovuto essenzialmente ai bassi regimi di ER che si instaurano nel reattore e ad una scarsa reattività del carbone antracitico a reagire alle temperature tipiche del letto di gassificazione. Per questo motivo si è pensato di poter agire su due fronti diversi: da una parte installando una opportuna soffiante con potenza maggiore che sia in grado di aspirare maggiori quantità di aria dentro il sistema

facendo così aumentare il regime di *ER*. Dall'altra utilizzando un carbone con caratteristiche di reattività maggiore rispetto all'antracitico, quale ad esempio la lignite.

La possibilità di utilizzare biomasse derivanti da erbacee invece è stata valutata in prima analisi attraverso la caratterizzazione di tre diverse specie (*Arundo Donax*, *Panicum Virgatum* e *Mischantus Giganteus*) coltivate all'interno del CRIBE: dal confronto dei risultati si è arrivati a selezionare il Miscanto come specie più idonea ad essere gassificata. Si è quindi proceduto con la campagna di gassificazione da cui sono emerse però una serie di barriere tecnologiche da risolvere dovute da una parte ad una pezzatura fuori specifica del feedstock che ha portato a problemi di "bridging" durante la fase di caricamento del reattore, dall'altra, alla densità apparente del materiale che essendo troppo bassa ha favorito lo sviluppo di una ampia zona di combustione a discapito di quella di riduzione.

Per ovviare a questi inconvenienti si è pensato a due strade percorribili: la prima possibilità riguarda la filiera di coltivazione che a partire dal momento della raccolta dovrebbe utilizzare una tecnica in grado di portare direttamente in specifica la pezzatura della biomassa. La seconda strada percorribile invece, consiste nel pellettizzare la biomassa attraverso un opportuno macchinario.

Infine è stato elaborato un modello termodinamico di equilibrio con il software Process Systems Enterprise G-proms 3.4[®] attraverso il quale si è andati ad indagare l'effetto della variazione della temperatura media nel letto del reattore sulla composizione del syngas.

Nonostante i limiti dovuti alle semplificazioni inserite nel modello, si è riusciti a spiegare l'andamento qualitativo della CO_2 , del CO e del CH_4 : nello specifico si è visto che un aumento della temperatura provoca nel syngas prodotto la presenza di maggiori quantità di CO e minori di CO_2 e del CH_4 . Per quanto riguarda invece l' H_2 si è potuto constatare come un semplice modello di equilibrio non sia in grado di rendere conto dell'andamento effettivo dei dati sperimentali. Per questo motivo e per approfondire ulteriormente anche

gli andamenti delle altre specie, risulta necessario e utile sviluppare un modello che prenda in considerazione anche elementi di tipo cinetici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Shaole L.J., Berry D.A., Syamlal M., *Coal Gasification*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologies, John Wiley & Sons, 2001
- [2] Manfrida G., *Dispense Gasificazione*, Università degli studi di Firenze, 2005/2006
- [3] Lettner F., Timmerer H., Haselbacher P., *Biomass Gasification – State of Art Description*, Institute of Thermal Engineering, Graz University of Technology, 2007
- [4] Pignatelli V., Robertiello A., *Biomasse per un'energia rinnovabile*, Enciclopedia degli Idrocarburi, Istituto dell'Enciclopedia Italiana Fondata da Giovanni Treccani S.p.A, 2005
- [5] Runesson T., *Boreal Forest: an overview*, Report of Faculty of Forestry and the Forest Environment, Lakehead University, Ontario (Canada), 2006
- [6] http://venetoagricoltura.regione.veneto.it/biocolt/colture_energetiche.html
- [7] Venturi G., Bonari E., *Produzione di Biomasse da Colture Erbacee Dedicare e non*, in: *Atti del Convegno Nazionale sulla Bioenergia*, Roma, Maggio 2004
- [8] Raccuia S.A. et al., *Cynara cardunculus L. as a biomass crop for mediterranean environment: yields and applications*, in: *Public goods and public policy for agricultural biotechnology. Proceeding of the International Consortium on Agricultural Biotechnology Research 7th international conference*, Ravello (Italy), 2003
- [9] Enea (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente), *Le fonti rinnovabili 2005. Lo sviluppo delle rinnovabili in Italia tra necessità e opportunità*, Roma, ENEA, 2005
- [10] Bullard M.J., et. Al., *Yield improvements through modification of planting density and harvest frequency in short rotation coppice Salix spp. 2: Resource capture and use in two morphologically diverse varieties*, «Biomass and Bioenergy», 22, 2002

-
- [11] Tomassetti G., *La valutazione energetica delle biomasse*, Roma, FIRE, 2005
- [12] Biagini E., *Dispense sui combustibili solidi*, Ingegneria Chimica, Università di Pisa, 2005
- [13] Feroso J., Gil M.V., Pevida C., Piss J.J., Rubiera F., *Kinetic model comparison for non – isothermal steam gasification of coal – biomass blend char*, Chemical Engineering Journal, 161, 2010
- [14] Cousin A., Patterson N., Dugwell D.R., Kandiyoti R., *An investigation of the reactivity of chars formed in a fluidized bed gasifier: the effect of the reaction condition and particle size on coal char reactivity*, Energy & Fuels, 20, 2006
- [15] Asadullah M., Zhang S., Min Z., Yimsiri P., Li C.Z., *Importance of biomass particle size in structural evolution and reactivity of char in a steam gasification*, Industrial & Engineering Chemical Research, 48, 2009
- [16] Czechowskia F., Kidawaa H., *Reactivity and susceptibility to porosity development of coal maceral chars on steam and carbon dioxide gasification*, Fuel Processing Technology, 29, 1991
- [17] Cetin E., Gupta R., Moghtaderi B., *Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiate pine char structure and apparent gasification reactivity*, Fuel, 84, 2005
- [18] Zhu W., Song W., Lin W., *Catalytic gasification of char from co – pyrolysis of coal and biomass*, Fuel Processing Technology, 89, 2008
- [19] Klose W., Wolki M., *On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam*, Fuel, 84, 2004
- [20] Lu L., Kong C., Sahajwalla V., Harris D., *Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity*, Fuel, 81, 2002
- [21] Sadhukhan A.K., Gupta P., Saha R.K., *Characterization of porous structure of coal from a single devolatilized coal particle: coal combustion in a fluidized bed*, Fuel Process Technology, 90, 2009

- [22] Howaniec N., Smolinski A., Stanczyk K., Pichlak M., *Steam co-gasification of coal and biomass derived chars with synergy effect as an innovative way of hydrogen-rich gas production*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2011
- [23] Kurkela E., Laatikainen J., Stahlberg P., In: *APAS Clean Coal Technology Programme*, Volume 3, 1992–1994
- [24] Nieminen M., Kurkela E., In: *Non Nuclear Energy Programme JOULE III*, progress report 2, 1996
- [25] Xu Q., Pang S., Levi T., *Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 1: Experimental investigation*, Chemical Engineering Science, 66, 2011
- [26] Simone M., *Development of experimental systems and modelling tools for studying Biomass Gasification*, PhD Thesis, Università di Pisa, 2010
- [27] Ierna A., *Generazione di catrame (TAR) nei trattamenti termici di biomasse da energia*, Tesi di Laurea Specialistica, Ingegneria Chimica, Università di Pisa, 2010
- [28] Perry R.H., Green D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Edition), McGraw-Hill

ALLEGATO 1